

# Dynamik und Energetik von Triplettexzitonen in konjugierten Polymeren und Molekülen

Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

von

Sebastian Tim Hoffmann

aus Coburg

1. Gutachter: Prof. Dr. Anna Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Lothar Kador
3. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Neher

Tag der Einreichung: 07.12.2011  
Tag des Kolloquiums: 23.03.2012









---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung der Arbeit</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract</b>	<b>XI</b>
<b>I. Kontext der Arbeit</b>	<b>15</b>
<b>1. Motivation</b>	<b>15</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>17</b>
2.1 Ursachen der halbleitenden Eigenschaften konjugierter Materialien	17
2.2 Unordnung in konjugierten organischen Materialien	20
2.3 Exzitonen und deren Singulett- und Triplettzustände	21
2.3.1 Absorption und Emission	22
2.3.2 Besetzung von Singulett- und Triplettzuständen	24
2.3.3 Induzierte Spin-Bahn-Kopplung	26
2.3.4 Eigenschaften von Singulett- und Triplettzuständen	27
2.3.5 Bedeutung von Triplettzuständen in Bauteilen ( <i>Devices</i> )	30
2.4 Bildung von angeregten Dimeren: Excimere und Exciplexe	32
2.5 Energietransferprozesse: Förster- versus Dexter-Transfer	35
2.6 Triplettexzitontransfer als korrelierter Ladungstransfer	38
2.7 Anwendung von Elektronen- bzw. Ladungstransfermodellen auf amorphe organische Halbleiter	40
2.7.1 Die Marcus-Theorie als Hochtemperaturgrenzfall	42
2.7.2 Das Miller-Abrahams-Modell als Tieftemperaturgrenzfall	44
2.7.3 Einfluss der energetischen Unordnung auf den Triplettexzitontransfer in konjugierten Polymeren	46
<b>3. Experimentelle Methoden und Aufbauten</b>	<b>48</b>
3.1 Filmpräparation und Schichtdickenbestimmung	48
3.2 Präparation von Materialien in Lösungsmitteln	48
3.3 Absorption	49
3.4 <i>Steady-State</i> -Photolumineszenz	49
3.5 Zeitaufgelöste Spektroskopie	50
3.6 Quantenausbeute der Photolumineszenz	52
<b>4. Computerbasierte Methoden</b>	<b>54</b>
4.1 Franck-Condon-Analyse	54
4.2 Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT)	56
4.3 Monte-Carlo-Simulation	59

---

<b>5. Zusammenfassende Darstellung</b>	<b>61</b>
5.1 Triplett Energietransfer in konjugierten Polymeren	61
5.1.1 Einfluss von molekularer Verzerrung und energetischer Unordnung auf den Transport von Triplettexzitonen	62
5.1.2 Triplett-Triplett-Annihilation in den Poly- <i>p</i> -Phenylene-Derivaten	67
5.1.3 Einfluss der Unordnung auf die spektrale Diffusion von Triplett- und Singulettexzitonen	73
5.1.4 Dynamik von Triplettexzitondiffusion untersucht mit Monte-Carlo-Simulationen	78
5.2 Energetik von konjugierten Polymeren und Molekülen	87
5.2.1 Ursachen der inhomogenen Linienverbreiterung in elektronischen Übergängen	87
5.2.2 Triplettzustände in blau phosphoreszierenden Iridium-Komplexen	94
5.2.3 Triplettexcimeremission in CBP-Derivaten	99
<b>6. Literaturverzeichnis</b>	<b>106</b>
<b>II. Teilarbeiten</b>	<b>113</b>
<b>7. Publikationsliste</b>	<b>113</b>
<b>8. Publikationen</b>	<b>115</b>
8.1 Darstellung des Eigenanteils der Teilarbeiten	115
8.2 Teilarbeit A (Triplettenergietransfer)	117
8.3 Teilarbeit B (Triplett-Triplett-Annihilation)	125
8.4 Teilarbeit C (Spektrale Diffusion)	135
8.5 Teilarbeit D (Inhomogene Linienverbreiterung)	145
8.6 Teilarbeit E (Iridium-Komplexe)	159
8.7 Teilarbeit F (CBP-Derivate; Spektroskopischer Teil)	201
8.8 Teilarbeit G (CBP-Derivate; Syntheseteil)	211
8.9 Konferenzbeiträge	221
<b>III. Danksagung</b>	<b>223</b>
<b>IV. Erklärung</b>	<b>225</b>

## Kurzfassung der Arbeit

Da der Markt für Bauteile wie zum Beispiel organische Leuchtdioden (OLEDs) auf Basis von organischen Halbleitern stetig wächst, ist es von immer größerer Bedeutung, die in diesen Materialien ablaufenden Prozesse zu verstehen. Vor allem die Zusammensetzung der Materialien ist dabei nicht nur entscheidend für die spektralen Eigenschaften und die Besetzung von Zuständen, sondern auch für den Transport von Exzitonen. Bei Polymeren spielen dabei vor allem die energetische Unordnung und Konjugationslänge eine wichtige Rolle, die deshalb in einem Materialsystem auf Grundlage von Poly(*p*-Phenylen) variiert wurden. Der Transport von elektronischen Anregungen in organischen Halbleitern, wie z.B. Spin-Singulett- und Spin-Triplettexzitonen wird sowohl von polaronischen als auch Unordnungseffekten beeinflusst. Die Triplettexzitondiffusion kann für niedrige energetische Unordnung durch die Marcus-Theorie beschrieben werden.<sup>1</sup> Ein Modell für höhere energetische Unordnung wurde von Fishchuk *et al.*<sup>2</sup> entwickelt und in dieser Arbeit experimentell anhand der Serie von Poly(*p*-Phenylen) Polymeren und Oligomeren überprüft. Dabei wurden der polaronische und der Unordnungsbeitrag für den Triplettexzitontransport als Funktion der Konjugationslänge bestimmt. Mittels Franck-Condon Analyse der Phosphoreszenzspektren und temperaturabhängiger Messungen der Triplettediffusion konnte gezeigt werden, dass oberhalb einer materialspezifischen Übergangstemperatur die Bewegung der Triplettexzitonen über Marcus-Hüpfwegen mit dominierender Aktivierungsenergie bestimmt wird.

In Oligomeren bewirken die polaronischen und Unordnungseffekte eine deutliche Verringerung der Triplettexzitondiffusion. Überdies ist der Wellenfunktionsüberlapp und die elektronische Kopplung verringert. Für Polymere findet dagegen auf Grund der stärkeren elektronischen Kopplung entlang der Kette und niedrigeren Aktivierungsenergie verstärkt Triplettediffusion statt. Je besser jedoch der Transport, desto eher kommt es zu einer Begegnung zweier Triplettanregungen. Treffen zwei Exzitonen mit antiparallelem Spin aufeinander, können sie sich gegenseitig annihilieren wodurch ein zeitverzögerter Singulettzustand erzeugt wird.

Diese Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) wurde anhand der gleichen Serie an Poly(*p*-Phenylen) Polymeren und Oligomeren untersucht. Bei niedrigen Anregungsintensitäten ergibt sich für die aus der TTA resultierende verzögerte Fluoreszenzintensität ein temperaturabhängiges Maximum, während die Phosphoreszenzintensität stetig mit zunehmender Temperatur abnimmt. Für die Oligomere tritt dieses Maximum im Vergleich zu den Polymeren bei höheren Temperaturen auf. Innerhalb der Polymerserie verschiebt sich mit zunehmender energetischer Unordnung dieses Maximum der verzögerten Fluoreszenz zu niedrigeren Temperaturen. Für das stark geordnete Polymer MeLPPP konnte kein Maximum de-

tektiert werden, sondern lediglich ein Abfall der Intensität, wie in der Phosphoreszenz. Anhand eines auf Grundlage der experimentellen Daten aufgestellten Modells konnte gezeigt werden, dass das Auftreten dieses Maximums die Konsequenz von thermisch aktiviertem Triplettexzitontransport zu Löschstellen darstellt. Dabei sind die Quenchraten für die Polymere mit  $1\text{ s}^{-1}$  um etwa eine Größenordnung höher als die für Oligomere.

Die starke Abhängigkeit des Tripletttransfers von der energetischen Unordnung bei niedrigen Temperaturen zeigt sich auch in der spektralen Diffusion. Dabei relaxiert die bei einer willkürlichen Energie in der Zustandsdichte (DOS) erzeugte Anregung während des Transportes zu benachbarten *Sites* zu niedrigerer Energie. Spektrale Diffusion ist jedoch auch von der elektronischen Kopplung abhängig, da Singulettexzitudiffusion über langreichweitigen Förstertransfer stattfindet, Triplettexzitudiffusion dagegen anhand des kurzreichweitigen Dexter Transfers erfolgt. So zeigten die Fluoreszenzspektren der bereits bekannten Serie an Poly(*p*-Phenylen) Polymeren und Oligomeren beim Abkühlen der Probe eine bathochrome Verschiebung zu niedrigerer Energie, bis eine kritische Temperatur erreicht wurde, unterhalb der keine weitere Verschiebung mehr stattfand. Das gleiche Verhalten wurde für Triplettexzitonen in energetisch geordneten Systemen wie das Pt-Polymer<sup>3</sup> oder MeLPPP (ladder-type Poly(*p*-phenylen)) beobachtet. Für Materialien mit einer höheren energetischen Unordnung wie PIF (Poly[6,6,12,12-tetra(2-ethylhexyl)-indenofluoren]), PF2/6 (Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluoren]) oder DOOPPP (Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylen)) ergab sich dagegen unterhalb der jeweiligen kritischen Temperatur eine hypsochrome Verschiebung zu höherer Energie. Diese Frustration der Triplettexzitonrelaxation findet auf Grund des Ausfrierens der thermisch aktivierten Exzitonsprünge statt. Der Frustrationseffekt wird durch die Sprungabstände bestimmt und ist deshalb nur für Triplettanregungen detektierbar, da diese über kurzreichweitige Kopplung zwischen stark lokalisierten Zuständen wandern.

Die bisher beschriebenen experimentellen Ergebnisse haben verschiedene Aspekte der Tripletttdiffusion gezeigt. Wie bereits erwähnt ist die Tripletttdiffusion stark temperaturabhängig, wobei in zwei Temperaturbereiche unterschieden werden kann. Um die Eigenschaften noch systematischer und mittels experimentell nicht zugänglichen Parametern analysieren zu können, wurden zusätzlich Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Dabei wurden die Temperatur, Simulationszeit (mittlere Zerfallszeit), energetische Unordnung, Aktivierungsenergie sowie die Kopplung entlang und zwischen den Ketten für Miller-Abrahams- und Marcus-Raten variiert und für spektrale Relaxation und Diffusivität analysiert. Es konnte gezeigt werden, dass wie schon in den Experimenten beobachtet, bei tiefen Temperaturen die Miller-Abrahams-Gleichung besser zur Beschreibung des Triplett-Transfers geeignet ist als die Marcus-Gleichung, da sie Tunnelprozesse berücksichtigt. Bei hohen Temperaturen

lassen sich Systeme besser über die Marcus-Gleichung beschreiben, da eine Aktivierungsenergie berücksichtigt ist. Mit optimierten Parametern ist es zudem möglich, die experimentell erhaltenen Verläufe für die frustrierte spektrale Diffusion zu reproduzieren.

Die energetische Unordnung und damit die Verteilung von angeregten Zuständen ist eine fundamentale Eigenschaft eines Ensembles von Chromophoren. Sie beeinflusst die Absorptions-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzeigenschaften der Materialien und ist daher ein wichtiges Charakteristikum amorpher organischer Halbleiter. Um zu verstehen, welche Prozesse diese inhomogene Linienverbreiterung von Singulett- und Triplettexzitonen in  $\pi$ -konjugierten Polymeren verursachen, wurden Absorptions- und Emissionsspektren von Oligomeren der Phenylenvinyl-Familie (OPVs), MEH-PPV (Poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinyl]) und Materialien aus der Poly(*p*-phenylene)-Familie in Lösung und amorphen Filmen untersucht. Anhand einer Franck-Condon-Dekonvolution wurden dazu die  $S_1$ - $S_0$  0-0 bzw.  $T_1$ - $S_0$  0-0 Übergangsenergien und die zugehörige energetische Unordnung  $\sigma$  bestimmt. Mittels planarer Oligomere der jeweiligen Materialserie wurde eine Parametrisierung durchgeführt, aus der sich die effektive Konjugationslänge  $N_{eff}$  für nicht planare Vertreter berechnen ließ. Über die Informationen von  $N_{eff}$  konnten sowohl die durch thermisch induzierte Torsionsverschiebung bedingten Intraketten- als auch die Interkettenbeiträge zur inhomogenen Linienverbreiterung berechnet werden. Letztere ergeben sich z. B. durch dielektrische Wechselwirkungen zwischen den Ketten und der Umgebung. Dabei zeigte sich, dass in Lösung die Linienverbreiterung der Alkyl-Derivate der OPVs durch die temperaturinduzierte Torsionsverschiebung dominiert wird, während in Alkoxy-Derivaten die Van-der-Waals Beiträge überwiegen. In Filmen ist die energetische Unordnung ausgefroren und damit temperaturunabhängig. Die Ergebnisse zeigen zudem, dass die Theorie von Barford und Trembath über die Temperaturabhängigkeit der Unordnung lediglich eine grobe Abschätzung liefert. Grund dafür ist vermutlich, dass der torsionsbedingte Beitrag zur Linienverbreiterung überschätzt wird.

Für effiziente OLEDs ist es nicht nur wichtig optimale Emittoren zu verwenden, sondern die enthaltenen *Host*- und *Guest*-Materialien möglichst gut aufeinander abzustimmen. Besonders für den blauen Spektralbereich ist es schwierig geeignete Matrix- und Emittormaterialien zu finden. Um die Ursachen effizienzmindernder Prozesse besser zu verstehen, wurden Ir-Komplexe der Firma CIBA mit unterschiedlicher Ligandenzusammensetzung auf ihre temperaturabhängigen spektralen Eigenschaften hin untersucht. Mit Hilfe von quantenchemischen Untersuchungen anhand von Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) war es möglich, die nichtstrahlenden Zerfallswege in bei Raumtemperatur ineffizient emittierenden Ir-Komplexen zu identifizieren. In den untersuchten Komplexen ist bei 10 K eine hohe Phosphoreszenzintensität detektierbar. Bei Raumtemperatur hingegen ist auf Grund des

thermisch aktivierten Energietransfers auf einen Triplettzustand des Hilfsliganden die Effizienz deutlich verringert, sodass die Exzitonen meist nichtstrahlend zerfallen. Auch über die Erhöhung der Aktivierungsenergie durch den Einbau von Hilfsliganden mit höheren Triplett-niveaus blieb der ineffiziente Zerfallskanal bei Raumtemperatur dominant. Erst durch die Verwendung von homoleptischen Komplexen, in denen das Iridiumion von drei gleichen Hauptliganden umgeben ist, konnte die Abnahme der Phosphoreszenzintensität über den ineffizienten Zerfallsweg verhindert werden. Allerdings wurde die Effizienz durch die Tendenz der Materialien zur Ausbildung von Excimeren verringert, was jedoch durch die Wahl geeigneter Substituenten unterbunden werden konnte.

Emitter in OLEDs benötigen passende Matrixmaterialien mit optimierten Eigenschaften. Für effiziente Ladungsinjektion von beiden Elektroden muss die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO angepasst sein. Gleichzeitig muss aber auch der erste angeregte Triplettzustand hoch genug sein, um Triplettlöschprozesse von blauen oder grünen Emittern durch Energietransfer zum Matrixmaterial zu verhindern. Gut geeignete Matrixmaterialien sind Carbazol-basierte Materialien wie 4,4'-bis(N-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP). Durch die systematische Variation der Substituenten in CBP-Derivaten durch Einbau von elektronenreichen Methyl- bzw. elektronenziehenden Trifluormethylgruppen konnte deren Einfluss auf die spektralen Eigenschaften und Tendenz zur Excimerbildung untersucht werden. Spektroskopische Untersuchungen und quantenchemische Berechnungen auf Grundlage von Dichtefunktionaltheorie konnten dabei zeigen, dass durch Substitutionen an der zentralen Biphenyleinheit die Konjugation des Moleküls unterbrochen wird. Vor allem Methylgruppen-substituierte Carbazolderivate bilden dabei sogenannte Sandwich-Excimere über ihre Carbazoleinheiten aus, wodurch die Effizienz wiederum deutlich verringert wird. Analog zu den Ir-Komplexen kann die Ausbildung der Excimere durch Erhöhung der Anzahl der Substituenten unterbunden werden. Es hat sich dabei außerdem gezeigt, dass auch die Art der zusätzlichen Seitengruppen einen großen Einfluss auf die Assoziation zweier Moleküle im angeregten Zustand und damit die Effizienz des Materials hat.



---

## Abstract

Since the market for devices such as organic light emitting diodes (OLEDs) on the basis of organic semiconductors is continuously growing, it is increasingly important to get detailed insights into the processes taking place in these materials. Especially the composition of materials is not only crucial for spectral properties and the occupation of states but also for the transport of excitons. In polymers an important role is played by energetic disorder and conjugation, which were therefore varied systematically in a material system on the basis of poly(*p*-phenylene). The transport of electronic excitations in organic semiconductors such as spin singlet and spin triplet excitons is influenced by both polaron and disorder effects. The triplet exciton diffusion for low energetic disorder can be described by the Marcus theory.<sup>1</sup> A model for higher energetic disorder was developed by Fishchuk *et al.*<sup>2</sup> and experimentally verified in this work, using a series of poly(*p*-phenylene) oligomers and polymers. In doing so, the polaronic and disorder contribution to the triplet exciton transport was determined as a function of conjugation length. Franck-Condon analysis of the phosphorescence spectra and temperature-dependent measurements of triplet diffusion revealed that above a material-specific transition temperature the movement of triplet excitons is dominated by Marcus hopping rates with a dominating activation energy.

In oligomers polaronic and disorder effects lead to a significant reduction of triplet exciton diffusion. Furthermore, wave function overlap and electronic coupling are decreased. In contrast, triplet diffusion in polymers is increased due to stronger electronic coupling along the chain and lower activation energy. The better the transport, the more likely there will be an encounter between two triplet excitations. If two excitons with anti-parallel spin meet each other, they can annihilate each other to produce a delayed singlet state.

This triplet-triplet annihilation (TTA) was investigated using the same series of poly(*p*-phenylene) oligomers and polymers. At low excitation intensities a temperature-dependent maximum is obtained for the delayed fluorescence which resulted from TTA, while the phosphorescence intensity decreases continuously with increasing temperature. For the oligomers this maximum occurs at higher temperatures in comparison to the polymers. Within the polymer series this maximum of the delayed fluorescence is shifted to lower temperatures with increasing energetic disorder. For the highly ordered polymer MeLPPP no maximum could be observed but a decrease in intensity as in phosphorescence occurred. Using a model based on the established experimental data it could be shown that the occurrence of this maximum is the consequence of the transport of thermally activated triplet

excitons to quenching sites. For polymers quenching rates are with  $1\text{ s}^{-1}$  by approximately one order of magnitude higher than for the oligomers.

The strong dependence of triplet energy transfer on the disorder at low temperatures is also reflected in spectral diffusion. Here, the arbitrarily produced excitation relaxes in the density of states (DOS) to lower energy during the transport to neighboring sites. Spectral diffusion is also dependent on electronic coupling since singlet exciton diffusion takes place via long-range Förster transfer in contrast to triplet exciton diffusion which takes place on the basis of the short-range Dexter transfer. The fluorescence spectra of the already known series of poly(*p*-phenylene) oligomers and polymers show a bathochromic shift to lower energy when cooled down to a critical temperature, below which no further shift takes place. The same behavior was observed for triplet excitons in energetically ordered systems such as the Pt-polymer<sup>3</sup> or MeLPPP (ladder-type Poly(*p*-phenylene)). For materials with higher energetic disorder such as PIF (Poly[6,6,12,12-tetra(2-ethylhexyl)-indeno[1,2-*b*]fluorene]), PF2/6 (Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene]) or DOOPPP (Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene)), however, a hypsochromic shift to higher energy below the respective critical temperature can be observed. This frustration of triplet exciton relaxation takes place due to the freezing-out of thermally activated exciton jumps. The frustration effect is determined by the jump distances and therefore only observed for triplet excitations as these migrate via short-range coupling between strongly localized states.

The previously described experimental results have shown various aspects of triplet diffusion. As mentioned earlier, triplet diffusion is strongly temperature dependent and can be divided into two temperature ranges. To analyze the triplet diffusion properties more systematically and in order to use experimentally not accessible parameters, additional Monte Carlo simulations were carried out. Here, temperature, simulation time, energetic disorder, activation energy and coupling along and between the chains were varied for Miller-Abrahams and Marcus rates and analyzed for spectral relaxation and diffusivity. It could be shown that, as already observed in the experiments at low temperatures, the Miller-Abrahams equation is more suitable to describe the triplet transfers than the Marcus equation since tunneling processes are taken into account. At high temperatures the system can better be described by the Marcus equation since it considers activation energy. With optimized parameters, it is also possible to reproduce the experimentally obtained curves for the frustrated spectral diffusion.

Energetic disorder and thus the distribution of excited states is a fundamental property of an ensemble of chromophores. It affects the absorption, fluorescence and phosphorescence properties of the materials and is therefore an important characteristic of amorphous organic semiconductors. To understand which processes cause this inhomogeneous line

broadening of the singlet and triplet excitons in  $\pi$ -conjugated polymers, absorption and emission spectra of oligomers of the phenylenevinylene family (OPVs), MEH-PPV (poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-*p*-phenylenevinylene]) and materials from the poly(*p*-phenylene)-family were studied in solution and amorphous films. Using a Franck-Condon deconvolution the  $S_1$ - $S_0$  0-0 and  $T_1$ - $S_0$  0-0 transition energies and their corresponding energetic disorder  $\sigma$  were determined. Using planar oligomers of the corresponding material series, a parameterization was carried out to determine the effective conjugation  $N_{eff}$  for non-planar representatives. By using the information about  $N_{eff}$ , it was possible to determine both intrachain contributions attributable to thermally induced torsional displacement and interchain contributions to the inhomogeneous line broadening. The latter, for example, result from dielectric interactions between the chains and the environment. It was found that in solution line broadening of the alkyl derivatives of OPVs is dominated by temperature-induced torsional displacement, while in alkoxy derivatives the van-der-Waals contributions are decisive. In films, the energetic disorder is frozen out and thus independent of temperature. The results also show that the theory of Barford and Trembath about the temperature dependence of disorder provides only a rough estimate. The reason for this is probably that the contribution of torsion to line broadening is overestimated.

For efficient OLEDs it is not only important to use optimized emitters, but also to fine-tune the host and guest materials. It is particularly difficult for the blue spectral range to find suitable matrix and emitter materials. For a better understanding of efficiency reducing processes Ir-complexes composed of different ligands synthesized by the company CIBA were examined with regard to their temperature dependent spectral properties. With help of quantum chemical studies based on density functional theory calculations (DFT) it was possible to identify non-radiative decay paths for those Ir-complexes that were emitting inefficiently at room temperatures. In the complexes studied, a high phosphorescence signal is observed at 10 K. At room temperature, however, due to thermally activated energy transfer to a triplet state of the ancillary ligand, the efficiency decreases significantly, as only inefficient radiative decay is taking place. Even if the activation energy is increased by including ancillary ligands with higher triplet levels, the inefficient decay channel is still dominating at room temperature. Only the use of homoleptic complexes in which the Iridium ion is surrounded by the same three main ligands could prevent the decrease of phosphorescence intensity. However, the efficiency was reduced by the tendency of materials to form excimers, which could be prevented by choosing suitable substituents.

Emitters in OLEDs require appropriate matrix materials with optimized properties. For efficient charge injection from both electrodes the energy difference between HOMO and LUMO must not be too large. At the same time the first excited triplet state has to be high

enough to avoid triplet quenching processes of blue and green emitters via energy transfer to the host material. Highly suitable matrix materials are carbazole-based materials such as 4,4'-bis(N-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP). The substituents in CBP derivatives were systematically varied by the incorporation of electron-rich methyl groups and electron-withdrawing trifluoromethyl groups. This allowed us to investigate the influence of those groups on spectral properties and the tendency for excimer formation. Spectroscopic studies and quantum chemical calculations based on density functional theory show that the conjugation is interrupted by substitutions at the central biphenyl moiety. Especially the methyl substituted carbazole derivatives form so-called sandwich excimers via their carbazole units, reducing the efficiency significantly. Analogous to the Ir-complexes the formation of excimers can be suppressed by increasing the number of substituents. It has become apparent that the type of additional side groups has a great influence on the association of two molecules in excited states and thus the efficiency of the material.

## Kontext der Arbeit

### 1. Motivation

Für die Herstellung vieler technischer Anwendungen und die Entwicklung neuer Technologien kann auf optoelektronische Bauelemente kaum mehr verzichtet werden. Nicht nur anorganische, sondern vor allem auch organische Halbleiter spielen dabei eine immer bedeutendere Rolle, insbesondere vor dem Hintergrund der aktuellen Diskussion über effiziente und umweltschonende Energiegewinnung. Organische Halbleitermaterialien bieten hierbei ein weites Spektrum an Verwendungsmöglichkeiten. Sie kombinieren auf vorteilhafte Weise die Eigenschaften von Halbleitern (elektrische Leitfähigkeit, Lichtabsorption und Lichtemission) mit den sehr variablen Eigenschaften von Kunststoffen, wie Löslichkeit und mechanische Belastbarkeit. Neue und vor allem einfachere Produktionstechniken konnten dadurch realisiert werden, so dass bereits heute Produkte wie flexible Displays, Solarzellenfolien und großflächige Beleuchtungselemente mit verhältnismäßig geringem Aufwand hergestellt werden können.

Neben der Energiegewinnung aus erneuerbaren Ressourcen, wie Wind, Wasser und der Sonne, ist die effiziente Nutzung der vorhandenen Energie von großer Bedeutung. Laut der internationalen Energieagentur IEA wurden 2006 in der Europäischen Union 14 %, weltweit sogar 19 % des benötigten Stroms für Beleuchtung verwendet,<sup>4</sup> wobei 95 % der von konventionellen Glühlampen verbrauchten Energie durch Wärmeabgabe verloren gehen. Aus diesem Grund wurde bereits 2005 von der EU-Kommission beschlossen, Glühlampen schrittweise bis September 2012 vom Markt zu nehmen.<sup>5</sup> Als Ersatz sollten hauptsächlich Kompaktleuchtstofflampen („Energiesparlampen“) dienen, die jedoch meist eine bis anderthalb Minuten benötigen, um ihre volle Helligkeit zu erreichen. Ein noch größeres Problem stellt das in diesen Lampen enthaltene Quecksilber dar, das bei einem Bruch auf Grund seiner geringen Siedetemperatur bei Raumtemperatur schnell verdunstet. Energiesparlampen müssen deshalb auch als Sondermüll entsorgt werden.

Eine bessere Alternative stellen Leuchtdioden (LEDs) dar, wobei besonders der Gebrauch von organischen Leuchtdioden (OLEDs) als Leuchtmittel ein erhebliches Anwendungs- und Energiesparpotential birgt. Neben der Eigenschaft diffuses Licht über einen größeren Bereich gleichmäßig abzustrahlen sind sie zudem sehr effizient. Während herkömmliche Glühlampen Effizienzen von etwa 20 lm/W haben, weisen die bereits im Handel erhältlichen OLEDs Effizienzen von 40-50 lm/W auf. Im Jahr 2009 wurde sogar von der Gruppe um Karl Leo eine Weißlicht-OLED mit einer Effizienz von 90 lm/W hergestellt.<sup>6</sup>

OLEDs bestehen, vereinfacht dargestellt, aus einem Matrix-Emitter-System. Es ist zusammengesetzt aus einem Transportmatrixmaterial (*Host*) für die elektrisch erzeugten Ladungsträger und einem Material (*Guest*), in welchem diese rekombinieren, also emittieren. Durch Anlegen einer Spannung werden sowohl Singulett- als auch langlebigere Triplettzustände bevölkert. Vernachlässigt man eine mögliche Spinabhängigkeit der Exzitonbildung, so liegt das Verhältnis der Exzitonen (gebundene Elektron-Loch-Paare) in diesen Zuständen auf Grund der Spinmultiplizität theoretisch bei 1 zu 3, weshalb mit Triplettemittern wesentlich höhere Quanteneffizienzen erreicht werden können.<sup>7</sup> Vor allem Triplettexzitonen blauer Emitter relaxieren jedoch oft über nicht strahlende Prozesse oder emittieren bei höheren Wellenlängen, was ihre Effizienz in der Praxis deutlich herabsetzt. Für Weißlicht-OLEDs müssen jedoch vergleichbar effiziente Emitter der drei Primärfarben Rot, Grün und Blau kombiniert werden. Die spektroskopische Untersuchung der Eigenschaften und des Transportes von Triplettexzitonen in halbleitenden organischen Molekülen und Polymeren ist deshalb von zentraler Bedeutung.

In der vorliegenden Arbeit wurden unter anderem unterschiedlich effiziente, blaue Triplettemitter auf Basis von Iridium-Komplexen analysiert, um potentielle Verlustkanäle zu erkennen und zu beheben (Teilarbeit E (Iridium-Komplexe)). Daneben spielen auch die Triplettzustände der Matrixmaterialien eine wichtige Rolle, da deren Energieniveaus oberhalb der der Emitter liegen müssen um einen ungewollten Energieübertrag auf den *Host* zu vermeiden. Anhand von CBP-Derivaten wurden daher die Auswirkungen unterschiedlicher Substituenten auf die Eigenschaften der Triplettzustände in *Host*-Materialien analysiert (Teilarbeit F und Teilarbeit G).

Neben den Eigenschaften der Triplettexzitonen spielt deren Transfer eine wichtige Rolle, nicht nur in OLEDs, sondern auch für die Photovoltaik<sup>8-11</sup> und biologische Anwendungen.<sup>12, 13</sup> Der temperaturabhängige Einfluss der Kettenlänge und der energetischen Unordnung des Systems auf den Exzitonentransport wurde deshalb mittels einer Serie von Poly(*p*-Phenyl)-Derivaten näher untersucht (Teilarbeit A, B und C). Aus den gewonnenen Informationen können die grundlegenden Mechanismen besser verstanden werden, welche zur inhomogenen Linienverbreiterung der Zustandsdichte (DOS) beitragen und den Transport bzw. die Relaxation der Anregungen in dieser durch spektrale Diffusion beeinflussen (Teilarbeit D (Inhomogene Linienverbreiterung)). Das Verständnis über diese Mechanismen ist wichtig, um Materialien mit optimal angepassten Eigenschaften zu entwerfen. Insbesondere für die Entwicklung von effizienteren OLEDs ist es zudem von großer Bedeutung, den Vorgang der Triplett-Triplett-Annihilation genauer zu verstehen, da darüber Triplettexzitonen gequencht werden, was die Effizienz von OLEDs in der Praxis verringert.

## 2. Theoretischer Hintergrund

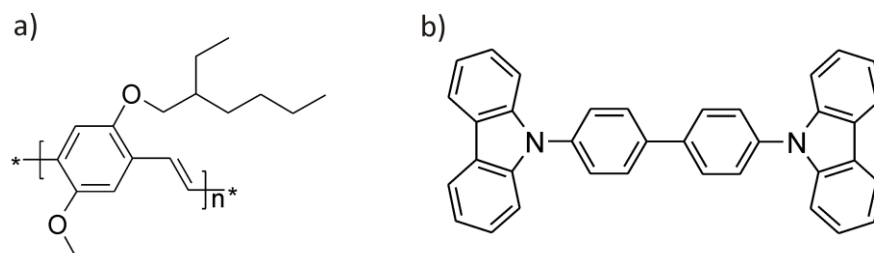
Anorganische Halbleiter haben das 20. Jahrhundert revolutioniert, da sie technische Anwendungen, wie Computer oder Mobiltelefone, überhaupt erst möglich gemacht haben. Die zum Bau von anorganischen Halbleitern verwendeten Materialien, z.B. Silizium und Germanium oder Verbindungshalbleiter wie Galliumarsenid und Indiumantimonid, weisen zwischen Leitungs- und Valenzband eine Bandlücke auf, so dass erst durch Dotierung oder Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes leitende Eigenschaften entstehen.<sup>14, 15</sup>

Organische Halbleiter unterscheiden sich in ihrem Aufbau grundlegend von den anorganischen Vertretern und werden oft als amorphe Filme oder seltener im geordneten Kristall verwendet. Das Grundgerüst besteht aus organischen Verbindungen und enthält deshalb primär Kohlenstoff-Kohlenstoff- (C-C) und Kohlenstoff-Wasserstoff- (C-H) Bindungen, sowie geringere Anteile an Heteroatomen wie Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff.<sup>16-20</sup> Die für den Ladungstransport wichtige Konjugation entlang des Grundgerüsts wird durch Mehrfachbindungen und aromatische Gruppen realisiert. Zusätzlich gibt es noch organometallische Halbleitermaterialien, in denen Metallkomplexe mit Übergangsmetallen enthalten sind, um die Phosphoreszenz zu erhöhen.

### 2.1 Ursachen der halbleitenden Eigenschaften konjugierter Materialien

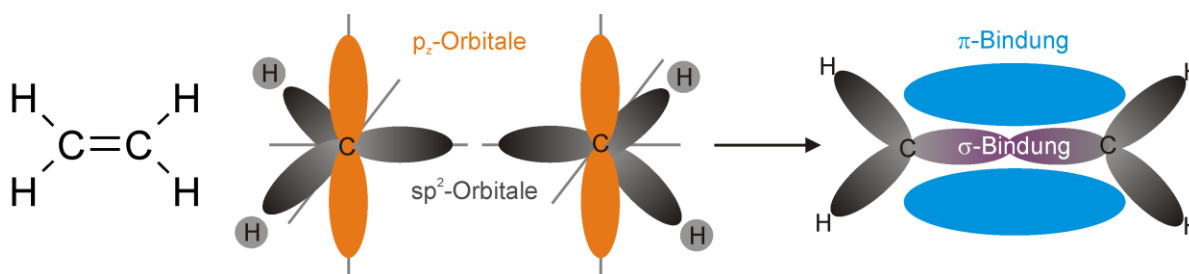
Organische Halbleiter lassen sich in drei Klassen einteilen: Molekulkristalle, konjugierte Polymere und konjugierte Moleküle. Unter Molekülen sind hier im Folgenden Monomere und kurze Oligomere zu verstehen. Im Vergleich zu Molekülen sind Polymere aus vielen Wiederholungseinheiten (Monomeren) aufgebaut (Abbildung 1). Molekulkristalle sind regelmäßig angeordnete organische Moleküle wie z.B. Pentacen und in ihren Eigenschaften den anorganischen Halbleitern am ähnlichsten. Die Elektron-Wellenfunktion kann durch die Kristallstruktur delokalisieren, woraus auch die halbleitenden Eigenschaften resultieren. Die Delokalisation ist jedoch sehr gering, da der Elektronwellenfunktionsüberlapp nicht auf Grund von kovalenter Bindung sondern durch Van-der-Waals-Wechselwirkung zustande kommt. Daraus resultiert auch die geringe Bandbreite. Die Herstellung von Molekulkristallen ist außerdem wegen der notwendigen Kristallisation sehr aufwändig und wird daher weniger häufig verwendet.

Alle drei Klassen organischer Halbleiter basieren auf dem gleichen Grundgerüst, bestehend aus Kohlenwasserstoffverbindungen. Kohlenstoff hat die elektronische Konfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Wichtig für die halbleitenden Eigenschaften konjugierter Polymere und Moleküle ist die Alternierung von Einfach- und Doppelbindungen zwischen den C-Atomen.



**Abbildung 1: a) MEH-PPV als Beispiel eines Polymers mit n-facher Wiederholungseinheit und b) das Matrixmaterial CBP als Beispiel eines Moleküls.**

Die Ausbildung der Doppelbindungen kommt zustande durch die Hybridisierung der 2s-Orbitale mit den 2p<sub>x</sub>- und 2p<sub>y</sub>-Orbitalen in beiden an der Doppelbindung beteiligten Kohlenstoffatomen, so dass drei sp<sup>2</sup>-hybridisierte Orbitale entstehen. Die einfachste organische Verbindung mit einer Doppelbindung ist das in Abbildung 2 dargestellte Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Jedes der drei sp<sup>2</sup>-hybridisierten Orbitale im Ethen enthält ein Elektron, das eine kovalente σ-Bindung mit dem anderen C-Atom und zwei Wasserstoffatomen eingeht. Die zur Hybridisierung nicht verwendeten p<sub>z</sub>-Orbitale der beiden C-Atome stehen senkrecht zur σ-Bindung. Diese p<sub>z</sub>-Orbitale überlappen miteinander und bilden ein bindendes π-Orbital (highest occupied molecular orbital = HOMO) und ein antibindendes π\*-Orbital (lowest unoccupied molecular orbital = LUMO).<sup>21</sup>



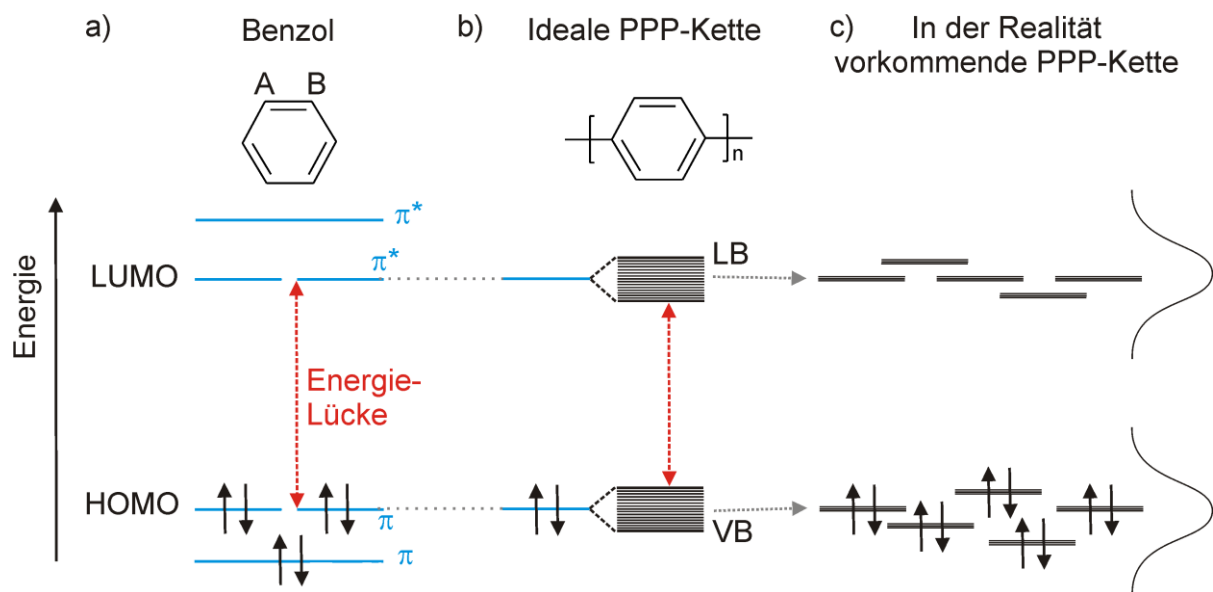
**Abbildung 2: Schematische Darstellung der Elektronendichte der Atom- und Molekülorbitale im Ethen-Molekül. Gezeigt ist die Ausbildung des σ- und π-Molekülorbitals zwischen den Kohlenstoffatomen aus den aus je zwei sp<sup>2</sup>-hybridisierten (schwarz) bzw. p<sub>z</sub>- (orange) Atomorbitalen.**

Im Grundzustand sind in konjugierten Polymeren, genau wie in Ethen, nur die σ- und π-Orbitale besetzt. Letztere sind hier jedoch über die vorhandenen Wiederholungseinheiten delokalisiert. Dies verleiht den konjugierten Materialien nach Anregung der Elektronen aus dem HOMO in das LUMO die Eigenschaft Ladungen zu leiten.

Viele konjugierte Halbleiter basieren auf aromatischen Ringsystemen. Einer der wichtigsten Vertreter der Aromaten ist Benzol, dessen elektronische Struktur in Abbildung 3a gezeigt ist. In einer perfekt ausgerichteten Kette aus Benzolringen, die über



C-C-Einfachbindungen verknüpft sind (Poly(*p*-Phenylen)-Kette (PPP), Abbildung 3b), sind die  $\pi$ -Elektronen über die gesamte Kettenlänge delokalisiert. Durch diese Kopplung entlang der Polymerkette können, im Gegensatz zu Benzol, die Molekülorbitale der benachbarten Einheiten koppeln, was zu einer Bildung von Bändern führt. Im Vergleich zu Benzol entstehen im idealen, unendlich langen PPP aus den HOMO und LUMO entsprechend ein bindendes  $\pi$  und antibindendes  $\pi^*$ -„Band“, welche dem Valenz- bzw. Leitungsband in anorganischen Halbleitern entsprechen (Abbildung 3b). Diese Bildung von Bändern wurde vor allem in Polydiacetylen nachgewiesen.<sup>18</sup>



**Abbildung 3:** Schema zur Entstehung von Bändern aus Molekülorbitalen im Vergleich von Benzol zu einer perfekt geordneten Kette aus Poly(*p*-Phenylen) (PPP). a) Energien der bindenden (HOMO) und antibindenden (LUMO) Molekülorbitale ( $\pi$  bzw.  $\pi^*$ ) zweier C-Atome A und B im Benzol. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen den Spin  $\pm \frac{1}{2}$  und der rote Pfeil die Energielücke b) Die Orbitale der Benzol-Einheiten können entlang der PPP-Kette delocalisieren und ein Valenz- (VB) bzw. Leitungsband (LB) mit einer verringerten Energielücke bilden (roter Pfeil). c) In einem realen Polymer sind die Längen der Chromophore (Konjugationslänge) und damit auch die Energien ihrer Orbitale gaußverteilt.

Mit steigender Anzahl an  $p_z$ -Orbitalen, d.h. mit steigender Konjugationslänge, vergrößert sich auch die Aufspaltung und die Energielücke zwischen HOMO und LUMO wird kleiner. Deshalb verringert sich zum Beispiel vom Benzol zum PPP die Energielücke zwischen HOMO und LUMO von 5,0 eV auf 3,4 eV.<sup>22</sup> Die Delokalisation über das gesamte Polymer findet jedoch nur bei einer idealisierten unendlich langen, perfekten Kette statt. In einem realen Material ist die Polymerkette nicht flach und perfekt geordnet. Die elektronische Kopplung besteht nur über mehrere Wiederholeinheiten, sodass sich das „Band“ wieder auf Molekülorbitale reduziert.

Die Länge, über die elektronische Kopplung besteht, wird Konjugationslänge genannt. Man betrachtet die Wiederholeinheiten innerhalb einer Konjugationslänge als ein Chromophor, das man analog zu einem Oligomer beschreibt. Die Länge der Chromophore sowie die Energien ihrer Orbitale sind gaußverteilt (Abbildung 3 c). Sie variieren mit zufälligen, örtlichen Schwankungen der Polymerkonformation und Umgebungspolarisation.

## 2.2 Unordnung in konjugierten organischen Materialien

Die Konjugationslänge ist ein wichtiger Parameter, der die Größe der Energielücke zwischen dem HOMO und LUMO beeinflusst. Auf Grund torsionsbedingter Unordnung in den Polymerketten und im Molekül (konformationelle Unordnung) oder auch Unordnung durch Schwankungen der Dielektrizitätskonstante in der lokalen Umgebung des Moleküls (Polarisations-Unordnung) wird die Zustandsdichte (*density of states* = DOS) der Differenz der zusammengehörigen HOMOs und LUMOs aus Abbildung 3c verbreitert (Abbildung 4). Die Halbwertsbreite dieser Gaußverteilung ist ein Maß für die energetische Unordnung  $\sigma$ .

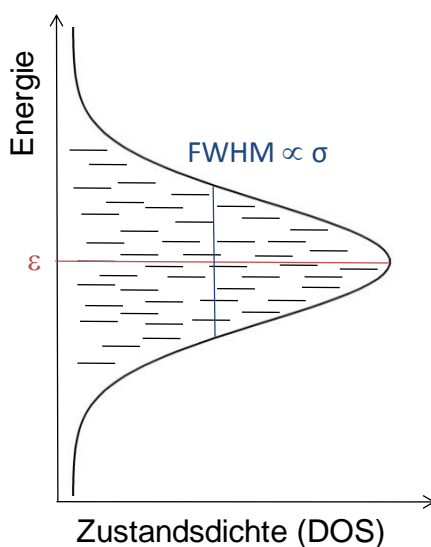


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Zustandsdichte der Energieniveaus (DOS = *density of states*) eines konjugierten Systems.  $\epsilon$  ist die Energie einer *Site* (konjugierter Bereich auf dem Molekül). Durch Variationen der Konjugationslänge der Moleküle, sowie einer variierenden lokalen Umgebung besitzt jedes Molekül leicht unterschiedliche Energieniveaus. Dies lässt sich mit einer gaußförmigen Zustandsdichte beschreiben, wobei der Parameter  $\sigma$  die Halbwertsbreite (FWHM) der Verteilung beschreibt und ein Maß für die Unordnung ist.

Wie bereits erwähnt führen strukturelle Deformationen, wie z.B. Verdrehungen oder chemische Defekte, etwa durch Oxidation, zu zufälligen Unterbrechungen der Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen der Kette, wodurch die Konjugationslänge verringert und Chromophore (*Sites*) unterschiedlicher Größe entstehen. Diese Variation bewirkt eine Verteilung der einzelnen Energieniveaus, wodurch die DOS mit zunehmender Unordnung breiter wird

(Abbildung 4). Jedes *Site* in einem Polymerfilm ist zudem leicht unterschiedlichen (dielektrischen) Umgebungsbedingungen ausgesetzt, da die Anordnung der umgebenden Moleküle immer variiert. Dadurch wird die Lage der Energieniveaus eines jeden Moleküls oder Segments ebenfalls beeinflusst.

Im Gegensatz zu konjugierten Polymeren existieren in amorphen Filmen aus Molekülen keine Ketten aus kovalent verknüpften Monomeren, entlang derer eine  $\pi$ - $\pi$ -Konjugation auftreten kann. Konformelle Unordnung spielt hier daher im Vergleich zur Polarisationsunordnung eine untergeordnete Rolle.

Delokalisation kann jedoch nicht nur entlang der Kette bzw. innerhalb eines Moleküls auftreten, sondern auch intermolekular zwischen den einzelnen Ketten bzw. Molekülen. Eine Form der Wechselwirkung zwischen Molekülen ist die Ausbildung von Stapeln übereinanderliegender Moleküle ( $\pi$ - $\pi$ -*Stacking*), die eine  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung entlang der Achse dieser Stapel ermöglicht. Durch die Verteilung von unterschiedlich langen Stapeln kann sich auch hier die Unordnung erhöhen.

### 2.3 Exzitonen und deren Singulett- und Triplettzustände

Um eine Ladung zu transportieren oder Licht zu emittieren, muss der Halbleiter angeregte Zustände enthalten. Die Ladungsträger, Elektronen und Löcher, werden entweder durch ein angelegtes elektrisches Feld injiziert oder durch optische Anregung eines Elektrons vom HOMO ins LUMO, wodurch ein Loch zurückbleibt. Auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung bilden Elektron und Loch einen lokalisierten, neutralen Zustand, ein Exziton. Dieses kann als Spin-Singulett- oder Spin-Triplett-Zustand angeregt werden. Innerhalb ihrer Lebenszeit können sich die Exzitonen bewegen, bis sie strahlend oder nichtstrahlend zerfallen (Abbildung 5).

Es existieren jedoch auch noch geladene Anregungen, bei denen entweder ein zusätzliches Loch im HOMO oder ein Elektron im LUMO weniger existiert. Diese werden positives Polaron bzw. negatives Polaron genannt (Abbildung 5).

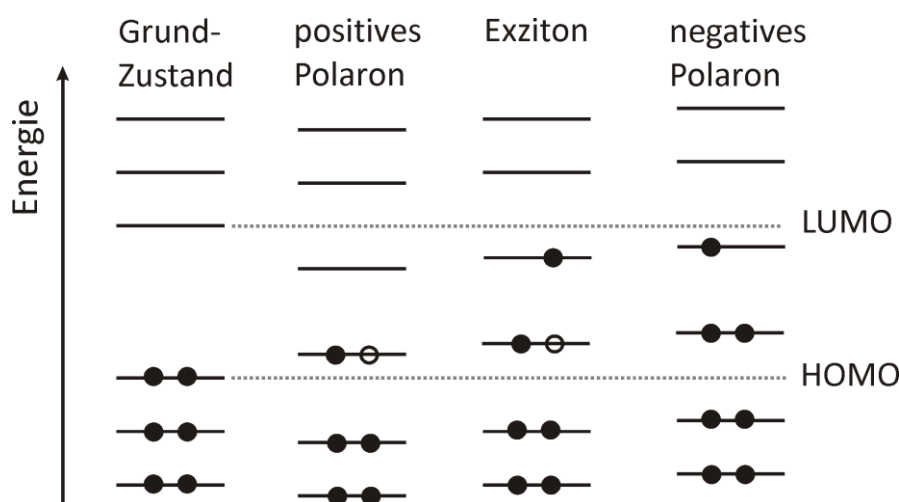


Abbildung 5: Energiediagramm eines neutralen, konjugierten Moleküls im Grundzustand und im neutralen (Exziton) und geladenen, angeregten Zustand (positives und negatives Polaron). Die schwarzen Punkte stehen für Elektronen und die offenen für Löcher.

### 2.3.1 Absorption und Emission

Der elektronische Übergang in den angeregten Zustand erfolgt, wie in Abbildung 6 dargestellt, vertikal nach dem Franck-Condon-Prinzip.<sup>17</sup> Das Elektron wird dabei aus dem energetisch niedrigsten Niveau, dem Singulettgrundzustand ( $S_0$ ) des besetzten Molekülorbitals in ein beliebiges, höheres Singulettniveau ( $S_1$ ,  $S_2$  etc.) des unbesetzten Molekülorbitals angehoben. Auf Grund der geringen Masse der Elektronen im Vergleich zum Atomkern erfolgen die elektronischen Übergänge wesentlich schneller als die Bewegung der an der Bindung beteiligten Atomkerne, wodurch sich die Koordinate des Systems (Konfigurationskoordinate  $Q$ ) während der Anregung nicht verändert. Deshalb erfolgen die Übergänge der Elektronen senkrecht in höhere Schwingungszustände (Franck-Condon-Prinzip). Die Stärke der Absorption (Oszillatorenstärke) beim Übergang vom Grundzustand in einen höheren, angeregten Zustand wird durch den Überlapp der Gesamtwellenfunktion aus den Schwingungswellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand (z.B.  $S_0$  auf  $S_1$ ), dem Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen im Anfangs- und Endzustand,  $\psi_i$  und  $\psi_f$ , sowie dem Übergangsdipolmoment beschrieben, so dass für die Oszillatorenstärke  $f$  gilt:  $f \propto \mu_i^2 = \langle \psi_i | e\mathbf{r} | \psi_f \rangle^2$  mit  $\mathbf{r}$  als Dipollänge und  $\mu_i$  als die durch die Wechselwirkung der Lichtwelle mit einem elektrischen Dipol induzierte Dipolstärke des entsprechenden Übergangs.<sup>23</sup> Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge wird durch den sogenannten Franck-Condon-Faktor  $\langle u_i | u_f \rangle^2$  moduliert mit  $u_i$  und  $u_f$  als die Schwingungsanteile der Anfangs- und Endzustände der Wellenfunktionen.

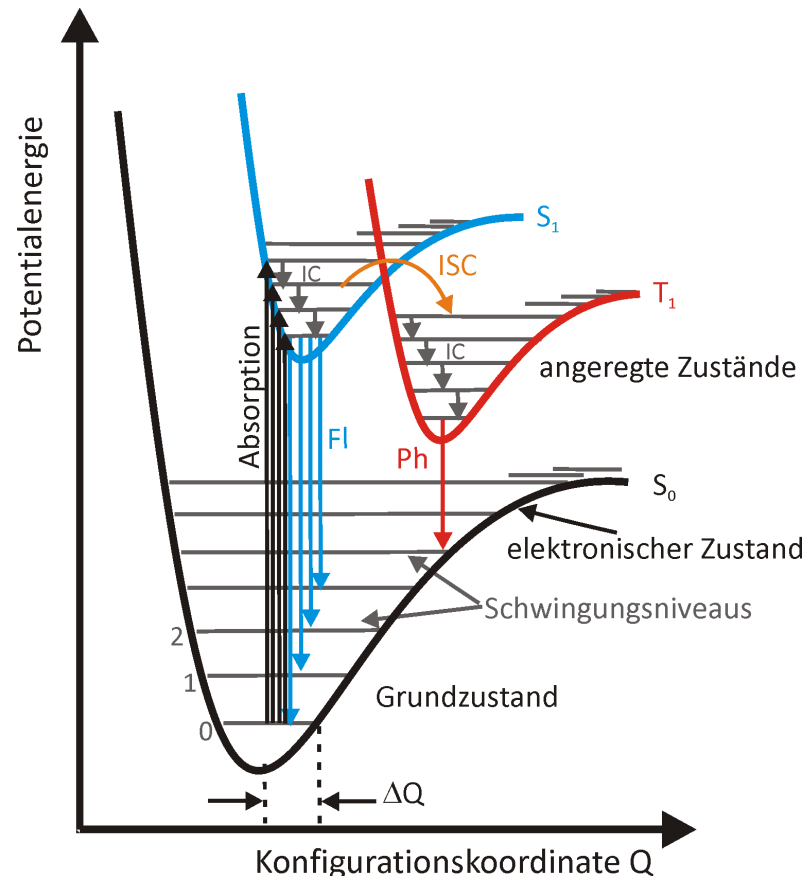


Abbildung 6: Schema der Anregung von Molekülzuständen nach dem Franck-Condon-Prinzip: Aufgetragen ist die Potentialenergie der elektronischen Energieniveaus und Schwingungsenergieniveaus als Funktion der Konfigurationskoordinate  $Q$ .  $\Delta Q$  ist der Konfigurationsabstand zwischen  $S_0$  und  $S_1$  und bestimmt die Intensität der entsprechenden Übergänge. Nach Absorption in den angeregten, elektronischen Zustand  $S_1$  wird nach einer strahlungslosen internen Konversion (IC) von diesem durch Relaxation des Elektrons in den Grundzustand Fluoreszenz (FI) erfolgen. Nach Interkombination (ISC) aus dem angeregten Singulettzustand  $S_1$  in den Triplettzustand  $T_1$  wird Phosphoreszenz (Ph) emittiert (Nach Referenz<sup>17</sup>).

Nach Anregung in ein höheres Singulettniveau geht das Elektron häufig nichtstrahlend in das niedrigste Schwingungsniveau des niedrigsten angeregten elektronischen Singulett-Zustands  $S_1$  über. Dieser Prozess wird interne Konversion (IC = *internal conversion*) genannt. Von dort aus kann das Elektron direkt strahlend unter Emission von Fluoreszenzlicht in den Grundzustand  $S_0$  übergehen, wodurch das Elektron vom LUMO zum HOMO relaxiert. (Im Folgenden wird hier der Begriff „LUMO“ bezogen auf nicht angeregte Zustände verwendet.) Die Anregung im Molekül kann aber auch über Interkombination (ISC = *intersystem crossing*), bei gleichzeitiger Änderung des Spins in einen Triplettzustand übergehen und von dort aus, entweder nicht strahlend oder unter Emission von Phosphoreszenz strahlend, in den Grundzustand  $S_0$  übergehen. Da sich quantenmechanisch der Spin von zwei Elektronen unterscheiden muss, solange sie sich am selben Ort (Orbital) befinden, werden diese Übergänge deshalb als spinverboten bezeichnet. Sie sind daher, auf Grund ihrer geringen Wahrchein-

lichkeit, in den meisten organischen Molekülen eingeschränkt, weshalb sie seltener stattfinden und die Fluoreszenz im Vergleich zur Phosphoreszenz dominiert. Da sich in einem Triplettzustand die Elektronen auf Grund ihres gleichen Spins ausweichen müssen, haben sie zudem weniger Bewegungsfreiheit und sind stärker lokalisiert (kleinere Elektronenwolken). Bei ihnen ist deshalb auch die Unordnung  $\sigma$  und damit die Breite der DOS geringer.

### 2.3.2 Besetzung von Singulett- und Triplettzuständen

Wie bereits erwähnt ist während des *intersystem crossing* von einem Singulett- in den Triplettzustand eine Umorientierung der Spinrichtung des Elektrons notwendig. Ein Elektron hat ein magnetisches Moment mit einem dazugehörigen Spin  $s$  und Bahndrehimpuls  $l$ . Die zwei magnetischen Momente  $m_s$  der beiden Elektronen wechselwirken miteinander und sind je nach Orientierung ihrer Spinvektoren  $+\frac{1}{2}$  oder  $-\frac{1}{2}$ . Die Ausrichtung der Spinvektoren der beiden Elektronen relativ zueinander bestimmt, ob sich das angeregte Elektron im Singulett- oder Triplettzustand befindet (Abbildung 7). Im Singulettzustand sind die Spinvektoren der beiden Elektronen um  $180^\circ$  gedreht, wodurch sich, sowohl für den Gesamtspin  $S$ , als auch die magnetische Spinquantenzahl  $M_s$ , ein Wert von Null ergibt. Im Triplettzustand gibt es drei mögliche energetisch entartete Kombinationen der Spinvektoren (Abbildung 7). Der Gesamtspin  $S$  ist hier immer 1, die magnetische Spinquantenzahl  $M_s = \pm 1$  oder 0.

Eine wichtige Rolle bei der Spindrehung und damit auch bedeutend für den Wechsel zwischen Singulett- und Triplettzustand ist die Spin-Bahn-Kopplung. Ein Elektron besitzt einen Spindrehimpuls. Da bewegte Ladungen Magnetfelder erzeugen, ist mit dem Spin des Elektrons auch ein magnetisches Moment verbunden. Wenn das Elektron auch einen Bahndrehimpuls ( $l > 0$ ) besitzt resultiert auch aus dieser Bahnbewegung ein magnetisches Moment. Die Wechselwirkung dieser beiden magnetischen Momente wird als Spin-Bahn-Kopplung bezeichnet.<sup>24</sup> Diese Interaktion kann den Spin eines der Elektronen umklappen,<sup>23</sup> wodurch das Elektronenpaar aus der Singulett- in die Triplettkonfiguration übergeht. Um diese Spindrehung zu kompensieren und damit die Gesamtdrehimpulserhaltung ( $j = l + s$ ) zu gewährleisten, ist eine Änderung im Bahndrehimpuls des Systems notwendig. Die Änderung wird oft durch einen Sprung zwischen  $p_x$ - und  $p_y$ -Orbitalen erreicht,<sup>23</sup> was einen wichtigen Mechanismus für *intersystem crossing* in konjugierten Kohlenwasserstoff-Materialien darstellt. Der Mechanismus der Spin-Bahn-Kopplung wird in Abschnitt 2.3.3 weiter vertieft.

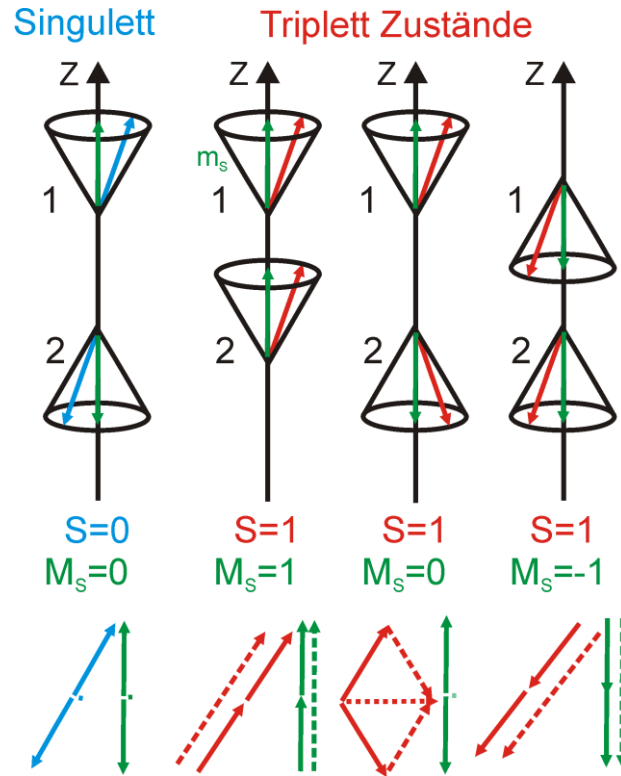


Abbildung 7: Orientierung der Spinvektoren der Elektronen im angeregten Zustand. Die Spinvektoren der beiden Elektronen (1; 2) sind durch einen roten bzw. blauen Pfeil dargestellt. Die Kegel beschreiben die Bewegung der beiden Spinvektoren um die Z-Achse. Für jeden Zustand sind die magnetische Spinquantenzahl  $M_S$  (grün gestrichelter Pfeil) und der Gesamtspin  $S$  gezeigt. Die magnetische Spinquantenzahl resultiert aus der Summe der Projektionen der Spinvektoren auf die Z-Achse ( $m_s$ ) (nach Referenz<sup>25</sup>).

Die Spin-Bahn-Kopplung stellt eine Korrektur erster Ordnung eines erlaubten elektronischen Übergangs nullter Ordnung in einem Molekül dar. In nullter Ordnung sind die Singulett-Triplett-Übergänge verboten. Die Spin-Bahn-Kopplung einer zunächst ungestörten Triplettwellenfunktion  $\psi_T^0$  interagiert mit einem oder  $k$  verschiedenen Singulettzuständen. Der daraus folgende Triplettzustand wird nominaler Triplettzustand  $\psi'_T$  genannt:<sup>23, 25-27</sup>

$$|\psi'_T\rangle = |\psi_T^0\rangle + \sum_k \frac{\langle\psi_{S_k}^0|H_{SO}|\psi_T^0\rangle}{E(\psi_T^0) - E(\psi_{S_k}^0)} |\psi_{S_k}^0\rangle \quad (1)$$

wobei  $\psi'_T$ ,  $\psi_T^0$  und  $\psi_{S_k}^0$  die Wellenfunktionen des gestörten ersten Triplettzustands, des ungestörten ersten Triplettzustands und des  $k$ -ten ungestörten Singulettzustands sind. Die äquivalente Gleichung gilt auch für den Singulettgrundzustand. Aufgrund des großen Energieabstandes zwischen  $S_0$  und den Triplettzuständen ist deren Wechselwirkung jedoch vernachlässigbar klein.

Die *intersystem-crossing*-Rate kann dann nach Fermis Goldener Regel geschrieben werden als:

$$k_{ISC} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_S^0 | H | \psi_T' \rangle|^2 \rho \quad (2)$$

mit  $\psi_S^0$  als ungestörter Singulett- und  $\psi_T'$  nominaler gestörter Triplettwellenfunktion.  $\rho$  ist die mit einem Franck-Condon-Faktor gewichtete Zustandsdichte der Endzustände.<sup>28</sup> Es bestehen also Abhängigkeiten von der Stärke der Spin-Bahn-Kopplung und vom Schwingungsüberlapp zwischen den Wellenfunktionen von  $S_1$  und dem beteiligten Triplettzustand. Der Schwingungsüberlapp wird von nicht-strahlenden Prozessen dominiert, welche exponentiell von der Energiedifferenz zwischen den zwei beteiligten Zuständen abhängen.<sup>29, 30</sup> Aus diesem Grund ist das *intersystem-crossing* in ein energetisch nahe gelegenes, höheres Triplettniveau, mit anschließender Interkombination, effizienter als direkt von  $S_1$  zu  $T_1$ . Die Spin-Bahn-Kopplung ist auch von der Kernladungszahl  $Z$  des betroffenen Atoms abhängig, da von der Größe der kreisenden Ladung die Stärke des Magnetfeldes abhängig ist.<sup>31-33</sup>

### 2.3.3 Induzierte Spin-Bahn-Kopplung

#### (i) Durch schwere Atome

Die Interkombination (*intersystem crossing*) und damit die Population der Triplettzustände wird maßgeblich durch die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung beeinflusst. Das für die Spindrehung erforderliche Drehmoment wird durch die Orbitalbewegung der Elektronen in der Form eines magnetischen Feldes  $H_e$  hervorgerufen:<sup>23</sup>  $H_e = E \times v/c$ , wobei  $E$  das elektrische Feld beschreibt, welches das Elektron wahrnimmt,  $v$  die Elektrongeschwindigkeit und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Die der Spin-Bahn-Kopplung zugeordnete Energie lässt sich beschreiben als  $E_0 = \pm H_e \mu_s$ , mit  $\mu_s$  als magnetischem Dipol des Spinvektors.<sup>23</sup> Da die Beschleunigung des Elektrons von der Kernladungszahl  $Z$  abhängt, ist die Spin-Bahn-Kopplung, die proportional zu  $Z^4$  ist, in Materialien mit schwereren Atomen wesentlich effizienter.<sup>31-33</sup> Durch Einbau von schweren Übergangsmetallen wie Osmium (Os), Ruthenium (Ru), Iridium (Ir), Platin (Pt), Rhenium (Re) oder Palladium (Pd) in das organische Material kann die Population von Triplettzuständen deshalb deutlich erhöht werden. Organometallische Komplexe werden daher als Triplettssammelmaterialien (*triplet harvesting*) in effizienten, phosphoreszierendes Licht emittierenden Dioden verwendet.<sup>34, 35</sup> Die Übergangsmetalle existieren in verschiedenen Oxidationszuständen und haben teilweise besetzte d-Orbitale. Zwischen den Atomen dieser Übergangsmetalle und konjugierten Liganden können dativ kovalente Bindungen (koordinative Bindungen) geformt werden. Die Bindungsgeometrie hängt dabei vom Oxidationszustand des Metalls ab.



## (ii) Durch Schwingungen

Die meisten organischen Halbleiter besitzen keine Atome, die schwer genug sind um eine nennenswerte Spin-Bahn-Kopplung zu induzieren. Bestimmte Schwingungen im Molekül können jedoch ebenfalls Spin- und Bahnbewegung koppeln und sind fähig, den Spin eines Elektrons im angeregten Singulettzustand zu drehen. Bei den meisten aromatischen Molekülen resultiert der  $T_1$ -Zustand aus einem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang.<sup>23</sup> Wenn sich dabei zum Beispiel ein Phenylring durch Schwingung aus seiner ursprünglichen Lage herausdreht oder eine C-H Schwingung aus der Molekülebene heraus stattfindet, kann es zur Mischung von  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitalen kommen. Die resultierenden Beimischungen von  $\sigma$ - $\pi^*$ - und  $\pi$ - $\sigma^*$ -Zuständen ermöglichen das *intersystem crossing* zu Triplettzuständen über Spin-Bahn-Kopplung. Dabei kommt es zu einer Änderung des Bahndrehimpulses  $l$ , welche die notwendige Änderung des Spindrehimpulses  $s$  ausgleicht.<sup>23</sup> Im Gegensatz zu einem reinen  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang, bei dem die Änderung des Drehimpulses der Spins gleich Null ist, wechselt während eines  $\pi$ - $\sigma^*$ -Überganges der Drehimpuls von 1 auf 0. Darüber bleibt die Spin-Bahn-Kopplung ( $j = l + s$ ) erhalten, so dass gilt  $\Delta j = 0$ . Gleiches gilt für Rotationsschwingungen, durch die das Elektron von der  $p_x$ - zur  $p_y$ -Komponente wechselt.

### 2.3.4 Eigenschaften von Singulett- und Triplettzuständen

Nach der Hundschen Regel, nach der erst alle Orbitale mit einem Elektron in gleicher Spinrichtung aufgefüllt und dann gepaart werden, liegt der Zustand mit parallelen Spins (Triplett) energetisch tiefer als derjenige mit gepaarten Spins (Singulett) (siehe Abbildung 8). Der Ursprung dieser Energiedifferenz ist die Verringerung der mittleren Coulomb-Abstoßung zwischen den Elektronen durch die Spinkorrelation. Diese bewirkt, dass sich Elektronen mit parallelen Spins gegenseitig ausweichen und die Coulomb Abstoßung dadurch geringer wird.

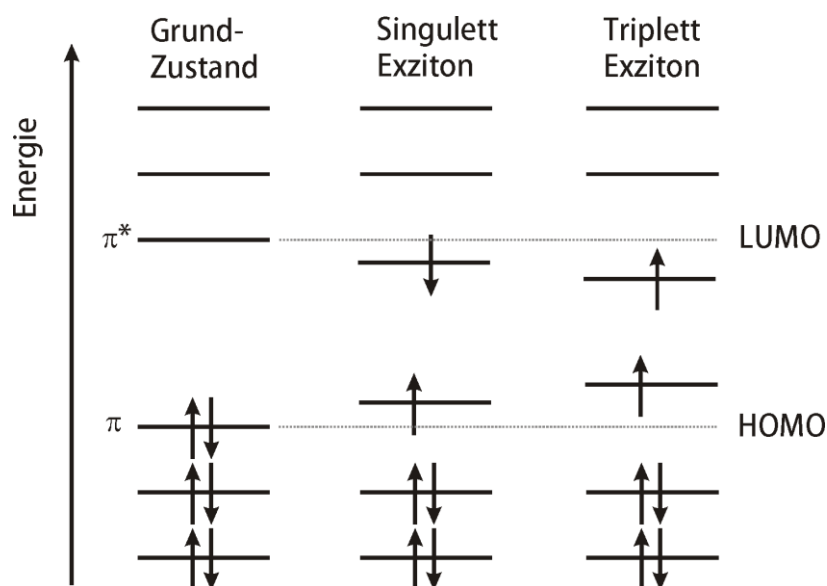


Abbildung 8: Energiediagramm von neutralen Anregungen mit zugehörigen Spins. Dargestellt ist der Grundzustand  $S_0$  und das Singulett- und Triplettexziton (nach Ref <sup>25</sup> bzw. <sup>36</sup>).

Die Energie eines Zustandes setzt sich zusammen aus der Energie nullter Ordnung  $E$  (Einelektronenkonfiguration) und der abstoßenden Energien der Elektronen. Für die Energie des Grundzustands und der angeregten Zustände  $S_1$  und  $T_1$  kann geschrieben werden:<sup>23</sup>

$$E(S_0) = 0 \text{ (per Definition)}$$

$$E(S_1) = E + J + K$$

$$E(T_1) = E + J - K$$

Wobei  $K$  das Matrixelement darstellt, welches die Abstoßungsenergie der Elektronen auf Grund des Elektronenaustausches beschreibt und  $J$  das Matrixelement, das die Elektronenabstoßung auf Grund von Coulomb-Wechselwirkungen ausdrückt.<sup>23</sup> Die Energiedifferenz von Singulett- und Triplett-Zuständen lässt sich also schreiben als

$$\Delta E_{ST} = E(S_1) - E(T_1) = 2K > 0 \quad (3)$$

Sowohl  $K$  als auch  $J$  sind positiv, so dass allgemein gilt:  $E(S_1) > E(T_1)$ .

Diese Energiedifferenz spaltet den Singulett- und Triplettzustand nicht auf, sondern verschiebt die Energien beider Zustände relativ zueinander, so dass diese durch die doppelte Energie des Austauschterms  $K$  (Austauschenergie) getrennt sind (Abbildung 9). Der Triplettzustand ist damit im Vergleich zum Singulettzustand stabilisiert.<sup>18, 23, 37</sup>

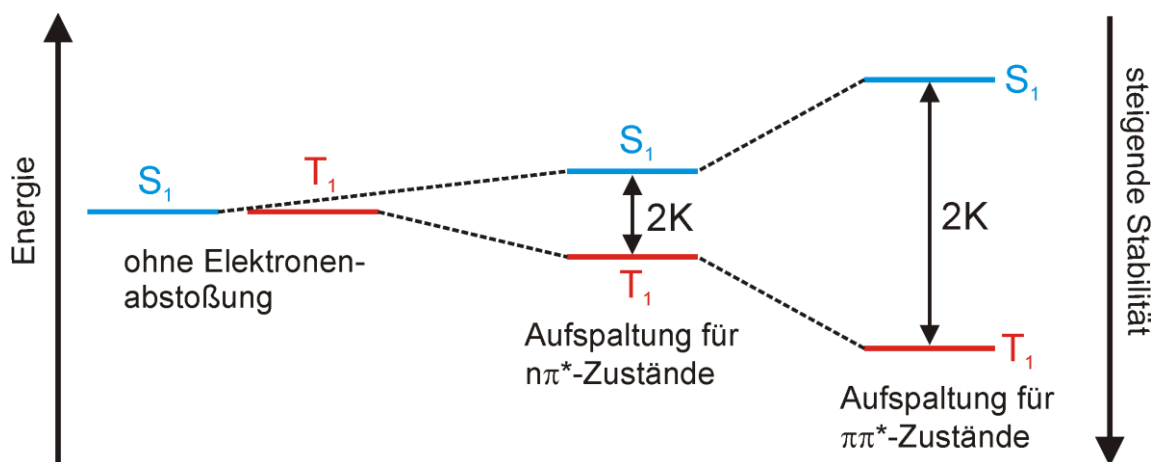


Abbildung 9: Energetische Unterschiede von Singulett-Triplett Zustand am Beispiel von  $\pi\pi^*$  und  $n\pi^*$  Übergängen.  $K$  ist die Austauschenergie (nach Referenz <sup>23</sup>).

In konjugierten Polymeren kann die Singulett-Triplett-Lücke mit  $0,7 \pm 0,1$  eV abgeschätzt werden.<sup>38-42</sup> Der in diesem Zusammenhang verwendete Begriff „Aufspaltung“ bezieht sich im Folgenden auf diesen Energieunterschied  $\Delta E_{ST} = 2K$ . Die Austauschenergie ist für  $\pi\pi^*$  Übergänge größer als für  $n\pi^*$  Zustände (Abbildung 9). Dies liegt daran, dass die Abstände zwischen bindenden und antibindenden  $\pi$ -Orbitalen geringer sind und damit der elektronische Überlapp größer ist als zwischen nichtbindenden und  $\pi$ -Orbitalen ( $n\pi^*$ ). In letzterem sind die Orbitale räumlich stärker getrennt und damit der Wellenfunktionsüberlapp geringer.  $n\pi^*$ -Konfigurationen für Ketone haben zum Beispiel eine Austauschenergie von 8-10 kcal/mol (0,35-0,43 eV) im Vergleich zu  $\pi\pi^*$  von Benzol mit typischerweise 30-40 kcal/mol (1,30-1,73 eV).<sup>23</sup>

Wenn die Ausdehnung des angeregten Zustandes z.B. durch Torsion begrenzt ist erhöht sich der Wellenfunktionsüberlapp von Elektron und Loch, wodurch auch Coulomb- und Austauschenergie ansteigen. Da die Elektronenwolke des Singulettexzitons deutlich stärker ausgedehnt ist als die des Triplettexzitons, ist eine räumliche Einschränkung, durch zum Beispiel eine torsionsbedingte Verringerung der effektiven Konjugationslänge, von größerer Bedeutung für die Energie des Singulettzustands als die des Triplettzustands.<sup>25</sup>

Auf Grund der genannten Unterschiede haben Singulett- und Triplettzustände sehr unterschiedliche Eigenschaften. Da die Relaxation aus dem Triplett- in den Singulettzustand einen spinverbotenen Übergang darstellt, haben erstere im Vergleich zu Singulettzuständen sehr lange Lebenszeiten, bevor sie in den Grundzustand übergehen. Die Lebenszeiten für Triplettexzitonen gehen in organischen Materialien bis in den Millisekunden- und Sekundenbereich, während die Elektronen aus dem angeregten Singulettzustand schon in mehreren Hundert Picosekunden relaxieren.

Da die Emission der Triplettzustände spinverboten ist, relaxieren die Triplettexzitonen im Gegensatz zu den Singulettexzitonen jedoch häufig über nichtstrahlende Zerfallsprozesse, da sie auf Grund der längeren Lebenszeit eine höhere Wahrscheinlichkeit haben, gequencht (gelöscht) zu werden. Diese nicht strahlenden Zerfallsprozesse sind stark von der Triplettenergie ( $T_1-S_0$ ) abhängig und nehmen exponentiell mit steigender Energie des Triplett-niveaus zu. Die nicht strahlende Zerfallsrate kann geschrieben werden als  $k_{nr} = \exp(\gamma \cdot \Delta E / \hbar \omega_M)$ , mit  $\Delta E$  als Energielücke zwischen dem potentiellen Minimum des beteiligten Zustands,  $\gamma$  als molekularer Parameter und  $\omega_M$  als maximal verfügbare, dominante Schwingungsfrequenz des Systems, die an das elektronische System gekoppelt ist.<sup>23</sup>

Der Mechanismus des nichtstrahlenden Zerfalls in den Grundzustand wird Phononenprozessen (Molekülschwingungen) zugeordnet, bei denen auf Grund von Bindungsschwingungen im Material Energie nicht mehr für den strahlenden Zerfall zur Verfügung steht. Deshalb ist der intrinsische Parameter, der neben der Energielücke die nicht-strahlende Zerfallsrate bestimmt, die Elektron-Phonon-Kopplung des Materials.

### 2.3.5 Bedeutung von Triplettzuständen in Bauteilen (*Devices*)

OLEDs sind häufig aus einem Matrix- (*Host*) und einem Emittermaterial (*Guest*) aufgebaut. Im *Host*-Material finden vor allem der Transport von Ladungsträgern sowie manchmal auch Exzitonenbildung und Energietransfer zum Emitter statt. Die Verdünnung durch das *Host*-Material verringert zudem das Eigenquenchen des Emitters durch zu hohe Konzentration der Ladungsträger. Für den Transport der Löcher bzw. Elektronen von der Anode bzw. Kathode zum Emitter werden jeweils speziell für den Transport der Triplettzustände angepasste Materialien benötigt.<sup>43, 44</sup>

Die Zusammensetzung des passenden *Host-Guest*-Systems ist also sehr wichtig, da es die Effizienz der Emission entscheidend mitbestimmt. Eine besondere Rolle spielen hier die Eigenschaften des Triplettemitters (*Guest*). Dessen niedrigster Triplettzustand sollte nicht höher sein als der Singulett- und auch der Triplettzustand des *Host*-Materials (Abbildung 10). Ist das nicht der Fall kann es zu Energieverlust kommen, da Exzitonen nach dem Rücktransfer vom *Guest* auf den *Host* strahlungslos in dessen Grundzustand relaxieren können. Damit finden weniger strahlende Zerfallsprozesse ausgehend vom *Guest*-Material statt (Abbildung 10a) und die Quantenausbeute wird reduziert. Besonders für effiziente blaue Emitter, die für Weißlicht-OLEDs (WOLEDs) benötigt werden, ist es daher schwierig, *Host*-Materialien mit entsprechend energetisch hohem Triplett-niveau zu entwickeln.

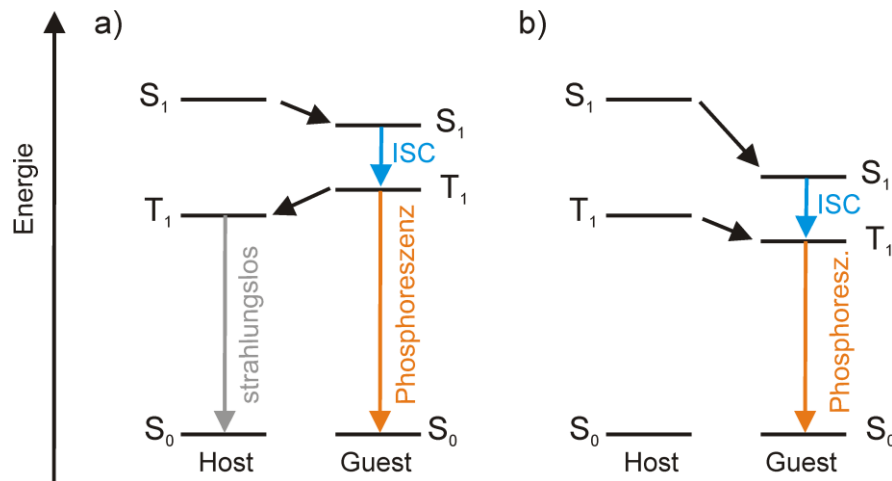


Abbildung 10: Gezeigt sind die möglichen Energieniveaus eines *Host-Guest* Systems mit möglichen Energietransfers. a) Energietransfer von *Host* auf *Guest* ist möglich, aber auch von  $T_1$  des *Guest* auf den *Host* zurück. Die Phosphoreszenz aus dem Emitter (*Guest*) auf Grund des Energietransfers ist daher schlecht. b) Das Triplettniveau des *Host* liegt über dem des *Guest*. Der Energietransfer von *Host* auf *Guest* ist effizient.

Nicht nur für das Matrixmaterial sondern auch für den Emitter sind also Triplettzustände wichtig. Auf Grund ihrer Spinstatistik (siehe Abschnitt 2.3.2) bieten Triplett-Emitter in organischen Leuchtdioden einen großen Vorteil gegenüber Fluoreszenzemittern. Bei optischer Anregung wird ein Elektron eines Elektronenpaares mit unterschiedlichen Spins angeregt, weshalb immer zuerst ein Singulettexziton mit antiparallelem Spin erzeugt wird.

Im Gegensatz zur optischen Anregung können bei elektrischen Anregungen Singulett- und Triplettzustände direkt gebildet werden, da es keine quantenmechanischen Verbote gibt. Die durch die angelegte Spannung injizierten Elektronen kommen statistisch verteilt mit beiden Spinrichtungen an. In phosphoreszierenden Triplett-Emittern können so theoretisch 75 % der Elektronen in den Triplettzustand übergehen (siehe Abschnitt 2.3.2). Dies gilt jedoch nur, wenn die Rekombination spinunabhängig ist, also die Exzitonbildung der Singulett- und Triplettzustände nicht mit unterschiedlichen Raten stattfindet.<sup>45</sup> Werden die Anregungszustände über spinunkorrelierte Ladungsträger gebildet, können entsprechend maximal 25 % Singulettzustände gebildet werden. Selbst diese 25 % an Singulettexzitonen können über Interkombination zu Triplettexzitonen konvertiert werden, so dass theoretisch in reinen Triplettmaterialien 100 % Effizienz erreicht werden kann, bei Singulett-Emittern jedoch nur 25 %.

In der Praxis geht allerdings ein großer Teil der Triplettzustände durch nichtstrahlende Zerfallsprozesse oder Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) verloren. TTA kann jedoch durch Verwendung von Materialien mit kürzerer Triplettlebenszeit und damit kürzerer Diffusionslänge verringert werden, so dass das Exziton innerhalb dieser Zeitspanne nicht so weit diffundieren kann, dass es weitere Triplets trifft und mit diesen annihiliert. Durch sperrige

Seitengruppen kann jedoch die Diffusion direkt verringert werden, allerdings auf Kosten des Ladungstransports. Es besteht daher großes Interesse an der Entwicklung reiner Triplett-Emitter und dem Verständnis der Unterbindung von nichtstrahlenden Zerfallsprozessen, welche die Effizienz verringern.

Speziell in Polymeren wurde jedoch auch spinabhängige Rekombination beobachtet mit teils deutlich höheren Anteilen an Singulettzuständen.<sup>25, 45, 46</sup> Die Anzahl der gebildeten Singulett- und Triplettzustände kann also auch von der Größe der Bildungsrate dieser Zustände sowie von der Spinrandomisierungsrate abhängen.<sup>25</sup> Dabei können mit steigender Konjugationslänge vermehrt Singulettzustände gebildet werden. Eine weitere wichtige Rolle spielen außerdem *Charge-Transfer*-Zustände (CT). Darunter versteht man coulombgebundene Elektron-Loch-Paare, die sich an verschiedenen Einheiten des Moleküls befinden. Von Bedeutung ist dabei deren *intersystem-crossing*-Effizienz, die implizit mit ihrer Lebenszeit ansteigt. Je nach Lage der Energie der *Charge-Transfer*-Zustände relativ zu anderen Exzitonen kann zudem materialabhängig ein Energietransfer mit unterschiedlicher Gewichtung von Singulett- oder Triplett-CT-Zuständen zu Exzitonenzuständen stattfinden.

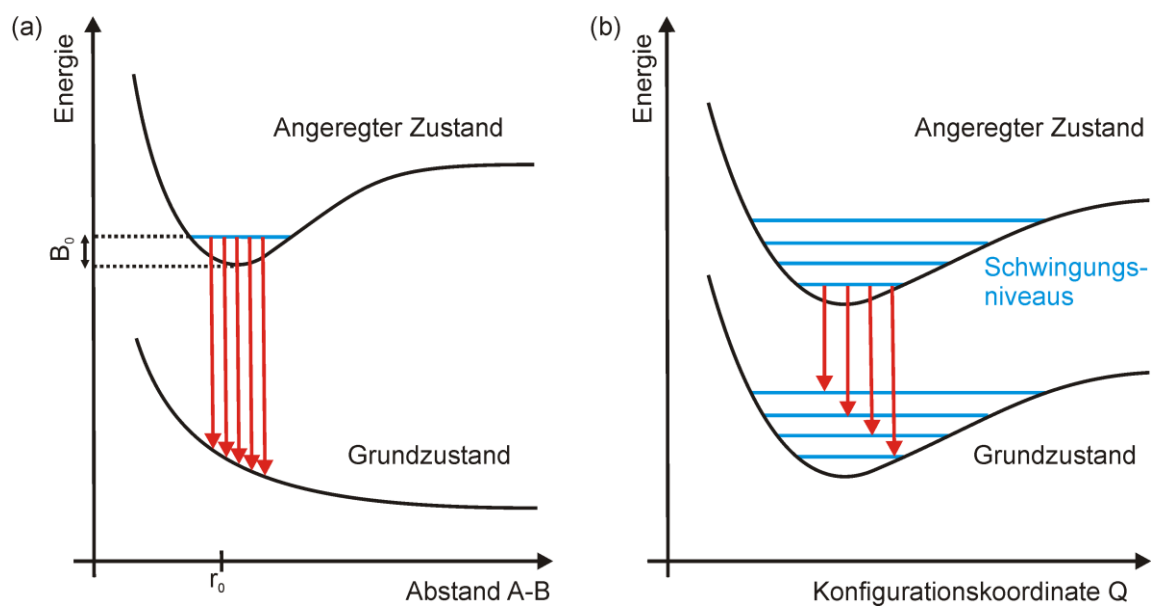
Nicht nur für OLEDs ist es wichtig Materialien mit den optimalen Triplett-niveaus zu verwenden, sondern ebenfalls für organische Solarzellen. Normalerweise sind Triplettexzitonen von Nachteil für organische Solarzellen, da sie unter anderem häufiger gequenchet werden und auf Grund der stärkeren Wechselwirkung des Elektron-Loch-Paars dessen Dissoziation erschwert ist. Durch ihre größere Lebenszeit besitzen Triplettexzitonen jedoch potentiell eine höhere Exzitonendiffusionslänge. Dies ermöglicht die Verwendung einer größeren fotoaktiven Schicht, die für die Umwandlung des eingestrahlten Sonnenlichtes in Ladungsträger benötigt wird. Bedingung ist jedoch, dass in den verwendeten Materialien die Diffusionsrate der Triplettexzitonen größer ist als die der Singulettzustände.<sup>8, 9, 25, 47-49</sup> Um Solarzellen in Zukunft zu verbessern, werden demnach Materialien benötigt, in denen Triplettzustände zum Einen eine hohe Mobilität haben, um schnell die Grenzfläche zu erreichen, und zum Anderen weniger häufig gequenchet werden.

## 2.4 Bildung von angeregten Dimeren: Excimere und Exciplexe

Zwischen zwei Molekülen, die normalerweise im Grundzustand nicht interagieren, kann es zur Ausbildung von Wechselwirkungen kommen. Voraussetzung ist, dass sich mindestens eines der Moleküle im angeregten Zustand befindet. Die Interaktion zwischen den zwei Molekülen findet über das delokalisierte  $\pi$ -System des einen und das delokalisierte  $\pi^*$ -System des anderen statt. Dadurch entsteht eine molekülübergreifende Form des Exzitons, in der die Anregung über zwei Moleküle verteilt ist. Je nachdem, ob zwei unterschiedliche Moleküle oder zwei gleiche miteinander interagieren, handelt es sich um Exciplexe oder Excimere

(von „excited dimer“= angeregtes Dimer). Nach Relaxation des angeregten Moleküls in den Grundzustand haben die beiden Moleküle nur noch eine abstoßende Wirkung aufeinander. Die Bildung von intermolekularen Wechselwirkungen, wie Excimere oder Exciplexe, sind Faktoren, die die Effizienz des strahlenden Zerfalls und die Ladungstrennung an der intermolekularen Grenzfläche (*interface*) beeinflussen. Das Verständnis des Auftretens und der Bildung von Excimeren ist deshalb sehr wichtig für die Optimierung von Bauteilen.

Im Grundzustand existieren zwischen den Molekülen lediglich abstoßende Kräfte, die mit kleiner werdendem Abstand der Moleküle stark ansteigen (Abbildung 11a unterer Teil). Im angeregten Zustand bildet sich jedoch bei einem Abstand  $r_0$  ein Energieminimum mit einer Bindungsenergie  $B_0$  aus, so dass ein Excimer oder auch Exiplex gebildet werden kann (Abbildung 11 a oberer Teil). Mit zunehmendem Abstand verschwindet die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und es entstehen wieder Monomere mit einem Potentialverlauf wie in Abbildung 11b gezeigt.



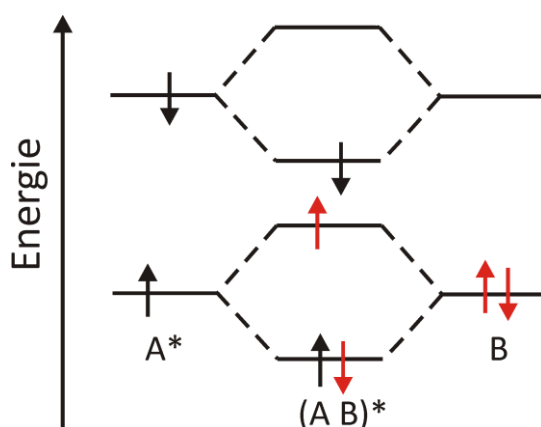
**Abbildung 11:** Beschreibung der Excimerbildung anhand von Potentialschemata. (a) Dargestellt ist die Energie als Funktion des Abstandes zweier Moleküle A und B. Im Grundzustand wirkt mit abnehmendem Abstand eine abstoßende Kraft. Im angeregten Zustand jedoch gibt es einen Abstand  $r_0$ , bei dem ein Energieminimum mit einer Bindungsenergie  $B_0$  auftritt. (b) Gezeigt ist außerdem die Energie des Systems als Funktion der Konfigurationskoordinate. Mit zunehmendem Abstand verschwindet die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und es entstehen Monomere mit einem Potentialverlauf wie in (b) gezeigt.

Ursache des Potentialminimums im angeregten Zustand ist eine Überlagerung des abstoßenden mit einem anziehenden Potential. Letzteres ist das Resultat aus einer Exzitonenresonanz und einer Ladungsresonanz.<sup>50</sup> Die Exzitonenresonanz bezeichnet die elektronische Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit dem Molekül im Grundzustand.

Die Ladungsresonanz tritt durch Coulomb-Wechselwirkung zwischen positiven und negativen ionischen Zuständen der Moleküle auf.<sup>51</sup> Quantenmechanisch wird dieser Zustand durch die Wellenfunktion  $\Psi_{\text{Excimer}}$  beschrieben:<sup>28</sup>

$$\Psi_{\text{Excimer}} = c_1[\Psi(A^*B) \pm \Psi(AB^*)] + c_2[\Psi(A^-B^+) \pm \Psi(A^+B^-)] \quad (4)$$

$[\Psi(A^*B) \pm \Psi(AB^*)]$  entspricht dabei der Exzitonengenresonanz,  $[\Psi(A^-B^+) \pm \Psi(A^+B^-)]$  beschreibt die Ladungsresonanz des Systems und  $c_1$  und  $c_2$  Konstanten. Normalerweise dominiert der erste Term, der für die kovalenten Beiträge steht, den Charakter der angeregten Zustände. Der Ausdruck  $[\Psi(A^*B) \pm \Psi(AB^*)]$  definiert den Mischzustand zwischen dem Molekül A im Grundzustand und dem Molekül B im angeregten Zustand ( $\Psi(AB^*)$ ) bzw. anders herum ( $\Psi(A^*B)$ ). Im Fall von  $[\Psi(A^-B^+) \pm \Psi(A^+B^-)]$  liegt Molekül A negativ geladen und B positiv geladen vor ( $\Psi(A^-B^+)$ ). Der umgekehrte Fall gilt für  $\Psi(A^+B^-)$ . In Abbildung 12 ist die Stabilisierung des Excimers durch den Resonanzterm, also die elektronische Wechselwirkung des angeregten Moleküls mit dem Molekül im Grundzustand gezeigt.



**Abbildung 12:** Gezeigt ist die Nettostabilisierung von zwei Elektronen durch Resonanzwechselwirkung im angeregten Zustand. Im Grundzustand gibt es keine Netto-Stabilisierung zwischen Molekül A und B. Die schwarzen Pfeile kennzeichnen die Spins der Elektronen von Molekül A und die roten die von Molekül B.

Das angeregte Elektron aus Molekül A geht mit einem Elektron aus Molekül B eine Resonanzwechselwirkung ein. Während die Wechselwirkung zweier Moleküle im Grundzustand zu keiner Energieerniedrigung führt, ist das im angeregten Zustand der Fall, da die beiden Elektronen in den angeregten Molekülen in der Summe stabilisiert werden (Abbildung 12).

In Excimeren ist die Energielücke zwischen Singulett- und Triplettzustand klein, wodurch der Triplettzustand des Excimers oft energetisch oberhalb des Triplettzustandes des Monomers liegt. Durch Relaxation aus dem Triplettzustand des Excimers in den Triplettzustand des Monomers wird die Phosphoreszenz des Excimers gequencht.<sup>25</sup> Triplettexcimere



können daher erst dann beobachtet werden, wenn die Stabilisierungsenergie der Excimerbildung auf Grund eines signifikanten Wellenfunktionsüberlapps groß ist im Vergleich zur  $S_1$ - $T_1$ -Energieaufspaltung (*splitting*) des Monomers, so dass das Energieniveau des Excimer-Tripletts niedriger liegt als das des Monomers. Arbeiten von Tani<sup>52-54</sup> und Lim<sup>55, 56</sup> zeigen, dass Triplettexcimere stabilisiert werden, wenn, zusätzlich zu dem elektronischen Resonanzterm des Excimers, die Ladungsresonanz ebenfalls substantielle Beiträge liefert. Das heißt, auch der dritte und vierte Term in Gleichung (4) liefern wesentliche Beiträge. Im Gegensatz dazu spielen bei Singulettexcimeren nur die ersten beiden Terme, die die elektronische Resonanz definieren, eine entscheidende Rolle.

Die Lebenszeit eines Triplettexcimers liegt, genau wie die des Triplettexzitons, im Millisekundenbereich und ist damit wesentlich länger als die des Singulettexcimers mit Lebenszeiten im Nanosekundenbereich. Charakteristisch für Excimere ist die breite, strukturlose Photolumineszenz bei niedrigerer Energie im Vergleich zum entsprechenden Exziton im Monomer, da das Excimer im Vergleich zum Monomer stabilisiert ist (Abbildung 12). Für ein nur abstoßend wirkendes Potential gibt es keine vibronische Struktur und damit ist auch die Excimeremission strukturlos (Abbildung 11a). Die klassische Nachweismethode für Excimere ist die Konzentrationsabhängigkeit der Photolumineszenz.

## 2.5 Energietransferprozesse: Förster- versus Dexter-Transfer

Beim Energietransfer wird die Energie von einem Donormolekül auf ein Akzeptormolekül übertragen. Der Energietransfer findet zwischen einem zu Beginn angeregten Donor  $D^*$  und einem anfangs im Grundzustand befindlichen Akzeptor  $A$  statt. Dieser führt zu einem Endzustand, in dem die Anregung auf dem Akzeptor und nicht mehr auf dem Donor lokalisiert ist:<sup>57</sup>



Die Energietransferrate kann geschrieben werden als

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar T} |H_{DA}|^2 J \quad (6)$$

mit dem spektralen Überlappintegral  $J$ .

Die elektronische Kopplung  $H_{DA}$  kann in zwei Teilbeiträge aufgespalten werden, die Coulombwechselwirkung  $H_C$  und die Austauschwechselwirkung  $H_{Ex}$ .

$$H_{DA} = H_C + H_{Ex} \quad (7)$$

Aus diesem Grund kann die Energietransferrate  $k_{ET}$  in zwei Beiträge  $k_C$  und  $k_{Ex}$  getrennt werden.  $k_C$  ist abhängig vom Coulombmechanismus und  $k_{Ex}$  von der Elektronenaustauschkopplung.<sup>33, 58</sup> Bei kleinen Donor-Akzeptor-Abständen kommt die Elektronenaustauschkopplung zum Tragen, die einen Wellenfunktionsüberlapp erfordert (Gleichung (8)). Sie fällt aber mit zunehmendem Abstand schnell ab. Der Coulombmechanismus spielt wegen seiner langreichweitigen Wechselwirkung auch bei größeren Abständen eine Rolle und dominiert daher (Gleichung (9)).<sup>25</sup>

$$k_{Ex} = \frac{2\pi}{\hbar T} |H_{Ex}|^2 J \quad \text{für} \quad H_{Ex} \gg H_C \quad (8)$$

$$k_C = \frac{2\pi}{\hbar T} |H_C|^2 J \quad \text{für} \quad H_{Ex} \approx 0 \quad (9)$$

In Abbildung 13 ist der Prozess des Energietransfers durch die Coulombwechselwirkung dargestellt. Der anfangs angeregte Donor  $D^*$  geht in den Grundzustand, während der Akzeptor  $A$  simultan angeregt wird.<sup>59</sup> Dieser Prozess wird Förster Energietransfer genannt. Der angeregte Donor  $D^*$  kann dabei als ein schwingender Dipol angesehen werden, der im benachbarten Akzeptor  $A$  eine Schwingung induziert, wodurch  $D$  Energie entzogen wird und  $A$  zugeführt wird. Man spricht deshalb auch von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Je besser der Überlapp der Emission von  $D^*$  und der Absorption des Akzeptors  $A$ , desto besser ist der Energietransfer.

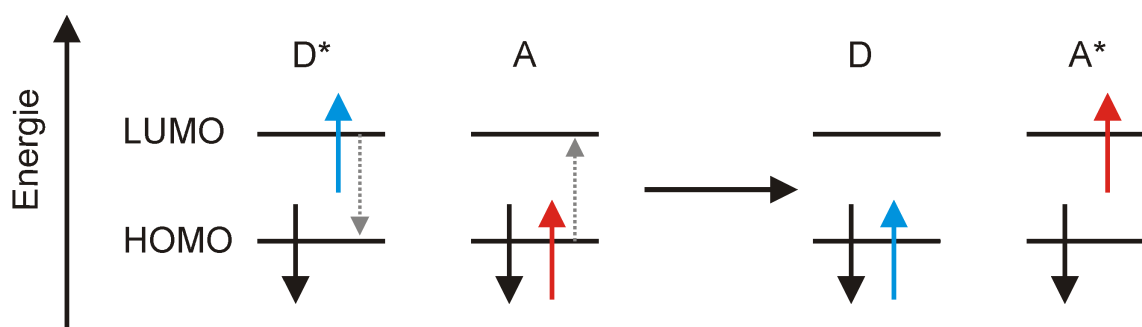


Abbildung 13: Schema des Förster Energietransfers zwischen einem anfangs angeregten Donor  $D^*$  und nicht angeregten Akzeptor  $A$ . Der Donor  $D^*$  geht in den Grundzustand, während der Akzeptor  $A$  simultan angeregt wird. Die grauen Pfeile zeigen die Richtung des Elektronentransfers an.

Der Energietransfer über Austauschwechselwirkung ist in Abbildung 14 gezeigt. Ein angeregtes Elektron, das anfangs dem Donor zuzuordnen ist, wird zum Akzeptor transferiert. Im Austausch wird ein nicht angeregtes Elektron, das anfangs zum Akzeptor gehört, auf den

Donor übertragen. Nach dem Energietransfer ist der Akzeptor im angeregten und der Donor im nicht angeregten Zustand. Dieser Prozess wird Dexter-Energietransfer genannt.

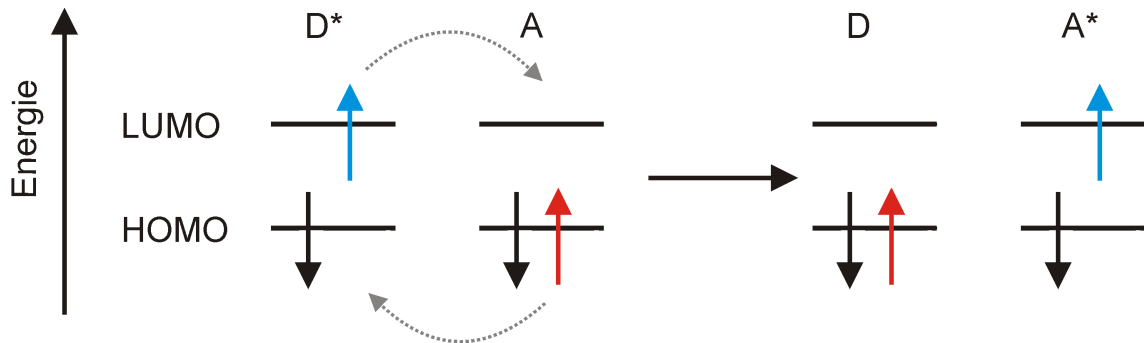


Abbildung 14: Schema des Dexter Energietransfers zwischen einem anfangs angeregten Donor  $D^*$  und Akzeptor  $A$  im Grundzustand. Ein angeregtes Elektron auf dem Donor wird zum Akzeptor transferiert. Im Austausch wird ein Elektron im Grundzustand vom Akzeptor auf den Donor übertragen. Nach dem Energietransfer ist der Akzeptor im angeregten und der Donor im Grundzustand. Die grauen Pfeile zeigen die Richtung des Elektronentransfers an.

Die beiden Prozesse haben unterschiedliche Auswirkungen auf den Energietransfer. Im Falle des Coulombmechanismus (Förster-Transfer) ist eine Änderung des Gesamtspins verboten ( $\Delta S = 0$ ).<sup>33, 60</sup> Da dieser Mechanismus keinen direkten Austausch eines Elektrons zwischen Donor und Akzeptor erfordert, kann dieser Transfer über Strecken stattfinden, die groß im Vergleich zur molekularen Dimension sind. Es wurden Abstände von bis zu 10 nm beschrieben.<sup>13</sup> Bei großem Abstand  $R$  zwischen den Zentren von Donor und Akzeptor, im Vergleich zur Moleküldimension, wird der Orbitalüberlapp ihrer Orbitale und damit die Austauschkopplung vernachlässigbar.<sup>61</sup> Für den Förster Energietransfer gibt es eine Abhängigkeit von  $k_C \propto R^{-6}$ .<sup>23</sup>

Im Gegensatz dazu basiert der Dexter-Energietransfer auf dem Überlapp von Molekülorbitalen von Donor und Akzeptor. Die Abstände sind deshalb limitiert auf einige Å.<sup>61</sup> Dafür sind hier auch spinverbotene Übergänge erlaubt, so dass sowohl Singulett- als auch Tripletanregungen transferiert werden können. Die Ratenkonstante des Dexter-Transfers kann geschrieben werden als:<sup>17, 62</sup>

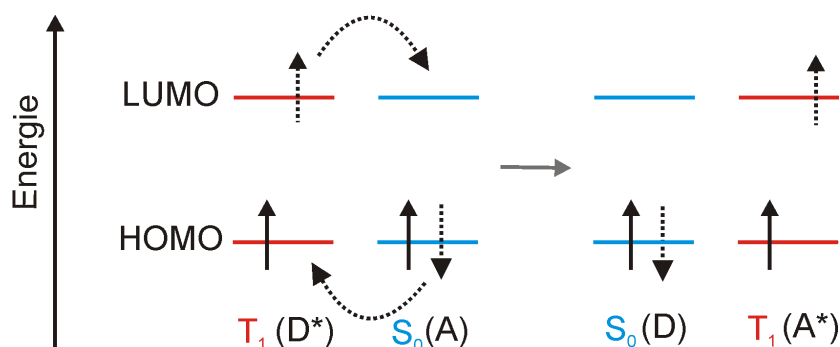
$$k_{Ex} = K J e^{-\frac{2R}{L}} \quad (10)$$

Wobei  $K$  die Orbitalwechselwirkung beschreibt,  $J$  das spektrale Überlappintegral, normiert auf den Extinktionskoeffizienten des Akzeptors und  $R$  den Abstand zwischen Donor und Akzeptor relativ zu ihrem Van-der-Waals-Radius  $L$ . Für kurze Abstände zwischen Donor und Akzeptor wird der elektronische Wellenfunktionsüberlapp möglich und Elektronenaustauschbeiträge spielen eine Rolle. Für große Donor-Akzeptor-Abstände fällt die Rate jedoch

schnell auf sehr kleine Werte ab. Die Dexter-Energietransferrate ist deshalb für größere Abstände kleiner als die Förster-Energietransferrate  $k_C$ .<sup>17, 62-64</sup> Da die exponentielle Abhängigkeit der Dexter-Transferrate charakteristisch für Tunneln ist, wird diese auch als simultanes Tunneln des Elektrons vom LUMO des Donors in das LUMO des Akzeptors und des anderen Elektrons vom HOMO des Akzeptors in das HOMO des Donors beschrieben.<sup>61, 65</sup> Der Dexter-Transfer ist also im Wesentlichen der simultane Austausch von Elektron und Loch zwischen einem Donor und Akzeptor. Dieser doppelte Ladungstransfer kann deshalb prinzipiell durch bereits existierende Elektronen- bzw. Ladungstransfermodelle beschrieben werden.

## 2.6 Triplettexzitontransfer als korrelierter Ladungstransfer

Der Transport von Triplettexzitonen vom Donor auf den Akzeptor lässt sich mittels des Dexter-Energietransfers (Abschnitt 2.5) für einzelne Moleküle in Lösung gut erklären.<sup>3</sup> Für eine Beschreibung des Transfers in amorphen Filmen müssen jedoch zusätzlich Parameter wie die energetische Unordnung  $\sigma$  berücksichtigt werden. Außerdem müssen die elektronische Kopplung zwischen Molekülen und entlang der Kette, sowie die Abhängigkeit von der Oligomerlänge einbezogen werden. Es ist dabei hilfreich, zunächst bei dem in der Literatur gut beschriebenen Elektronentransfer anzusetzen und den *Dexter-Triplett-Transfer* als korrelierten Transfer von zwei Elektronen zu betrachten (Abbildung 15). Dabei wird angenommen, dass zwei Elektronen zwischen Donor und Akzeptor gleichzeitig ausgetauscht werden, ohne dass sich einer der Spins ändert. Ein Elektron bewegt sich im LUMO von  $D^*$  nach A und ein anderes im HOMO von A nach  $D^*$ , so dass nun der Akzeptor im angeregten Zustand ist.



**Abbildung 15:** Der Triplet-Transfer kann als korrelierter Elektronentransfermechanismus zwischen Donor (D) und Akzeptor (A) beschrieben werden (nach Ref.<sup>66</sup>). Die angeregten Zustände  $D^*$  bzw.  $A^*$  sind hierbei Triplet-Zustände und  $S_0$  der Grundzustand. Zwei Elektronen werden gleichzeitig bewegt. Das eine im LUMO von  $D^*$  nach A und das andere im HOMO von A nach  $D^*$ , so dass nun der Akzeptor im angeregten Zustand ist.

Während dieses Transfers findet eine Geometrieänderung des jeweiligen Moleküls statt, da die Geometrie sich im Grund- und angeregten Zustand unterscheidet. In Abbildung 16 ist

ein System aus zwei gleichen Molekülen dargestellt. Molekül i ist anfangs im angeregten Tripletzustand mit entsprechender Geometrie, während Molekül j Grundzustandsgeometrie besitzt. Nach dem Transfer ist das Molekül i wieder in der Grundzustandsgeometrie während ein Molekül j in der Geometrie des angeregten Tripletzustandes ist. Die gesamte Reorganisationsenergie  $\lambda$ , welche für diesen Prozess benötigt wird, entspricht der Energie, die ein Molekül benötigt, um von der Geometrie im angeregten Zustand in den des Grundzustandes zu gelangen und umgekehrt. Sie lässt sich daher schreiben als die Summe der Relaxationsenergie in Molekül i und Molekül j:

$$\lambda = E_{rel}^i + E_{rel}^j \approx 2E_{rel}^j \quad (11)$$

Bei zwei identischen beteiligten Molekülen (zum Beispiel Donor und Akzeptor eines Triplettexzitons) muss die geometrische Relaxationsenergie  $E_{rel}$  also zur Reorganisationsenergie  $\lambda$  verdoppelt werden, da sich beide Moleküle umordnen müssen (Abbildung 16).

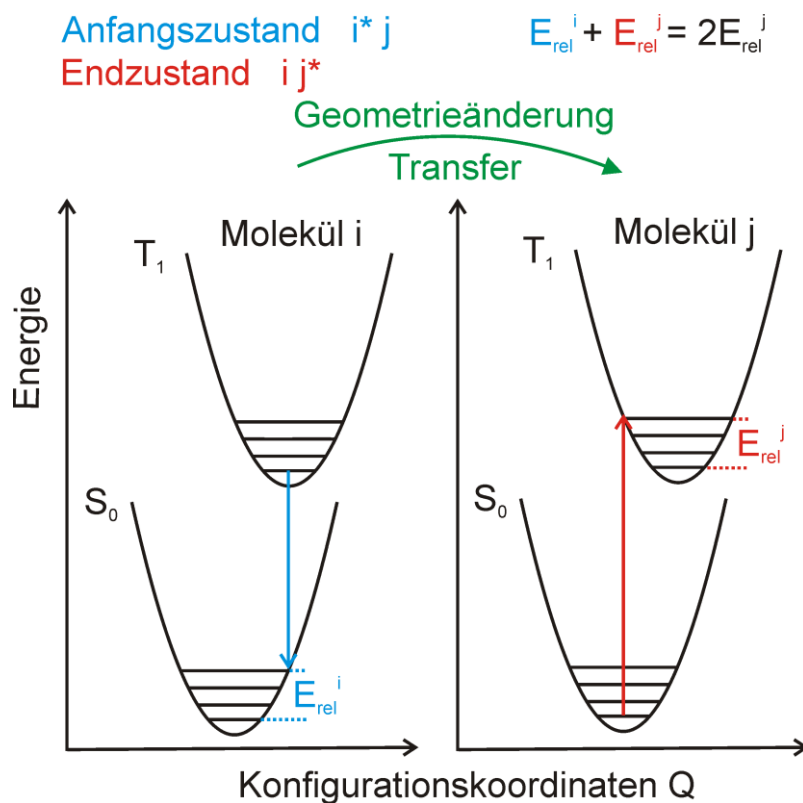


Abbildung 16: Gezeigt ist ein System aus zwei identischen Molekülen i und j mit Potentialenergie E im angeregten Tripletzustand  $T_1$  und Grundzustand  $S_0$  als Funktion der Konfigurationskoordinaten Q. Molekül i ist zunächst im angeregten Tripletzustand und damit in der Geometrie des angeregten Zustands. Nach dem Transfer des Triplettexzitons auf das Molekül j ist das Molekül i in der Grundzustandsgeometrie während das Molekül j nun in der Geometrie des angeregten Zustands ist.

Für optische Übergänge wird die damit verbundene Geometrieänderung anhand der Schwingungsstruktur der Absorptions- und Emissionsbande deutlich. Die für die Umorientierung benötigte Reorganisationsenergie kann dann durch Dekonvolution mit den Normalmoden über eine Franck-Condon-Analyse aus den Phosphoreszenzspektren ermittelt werden (siehe Abschnitt 4.1).<sup>3</sup>

## 2.7 Anwendung von Elektronen- bzw. Ladungstransfermodellen auf amorphe organische Halbleiter

Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern kann der Ladungstransfer in den meisten organischen Halbleitern nicht über einen Bandtransport beschrieben werden (Kapitel 2.2). Für den Transfer wird deshalb oft ein Hüpfprozess angenommen. Die Wechselwirkung des lokalisierten Elektrons bzw. Lochs mit den Schwingungen von benachbarten Molekülen führt zu einem Sprung von einem Molekül zum nächsten.<sup>67</sup> Es gibt mittlerweile mehrere Modelle um den Mechanismus des Ladungstransports zu beschreiben.<sup>62, 68-74</sup>

Es wird hauptsächlich zwischen zwei beeinflussenden Faktoren unterschieden. (i) Für stark mit dem Material wechselwirkende Ladungen (Elektron und Loch) müssen polaronische Effekte berücksichtigt werden, durch die es zu einer elektronischen und damit auch strukturellen Verzerrung des umgebenden Materials kommt. Da der Triplettenergietransfer als Austausch zweier Ladungen beschrieben werden kann, spielen polaronische Effekte eine Rolle. Dabei zeigt sich, dass die Aktivierungsenergie für das Hüpfen von einem Molekül zum nächsten die Hälfte der Bindungsenergie des Polarons ist. (ii) Außerdem können Ladungsträger durch niederenergetische Stellen lokalisiert werden. Diese müssen dann anschließend thermisch aktiviert werden, um am Ladungstransport teilnehmen zu können. Die energetische Unordnung mit einer gaußverteilten Zustandsdichte (DOS) von Energieniveaus spielt dabei eine wichtige Rolle. Bei beiden Effekten konnte eine Übereinstimmung mit Experimenten nachgewiesen werden.<sup>75-78</sup> Für Ladungstransport in organischen Halbleitern zeigte sich in theoretischen Arbeiten von Fishchuk und Bässler,<sup>74</sup> dass dieser als Superposition von beiden Effekten am besten beschrieben werden kann. Der Effekt der energetischen Unordnung dominiert dabei bei tiefen Temperaturen, der polaronische Effekt bei höheren Temperaturen.

Lekshmi Sudha-Devi,<sup>3</sup> eine frühere Mitarbeiterin unseres Lehrstuhls, konnte durch temperaturabhängige Messungen an einem Pt-Polymer und eines Monomers mit sehr geringer energetischer Unordnung zeigen, dass die Lebenszeiten der Triplettexzitonen je nach Temperaturbereich in zwei Regime unterteilt werden können. Von Raumtemperatur bis zu einer Übergangstemperatur von etwa 80 K konnte die Bewegung von Triplettexzitonen durch das Marcus-Modell mit thermisch aktivierten Multiphononen-Hüpfprozessen beschrieben wer-

den. Unterhalb dieser Übergangstemperatur war die Triplettbewegung nahezu unabhängig von der Temperatur. Der Exzitonentransfer wurde in diesem Bereich einem Tunnelmechanismus zugeordnet, wie er von Holstein in seiner *small-polaron* Theorie vorgeschlagen wird.<sup>79, 80</sup> Dabei wurde jedoch die energetische Unordnung des Triplett-Zustands vernachlässigt und mit der Marcus-Theorie nur die polaronischen Effekte berücksichtigt.<sup>72, 73</sup> Fishchuk entwickelte daraufhin eine Theorie, die die energetische Unordnung zusätzlich zu den polaronischen Einflüssen explizit berücksichtigt.<sup>2</sup> Zunächst wurde abgeschätzt, ob der Transport von Triplettexzitonen adiabatisch oder nicht-adiabatisch ist. Entscheidend ist dabei die elektronische Kopplung  $J$  zwischen benachbarten *Sites*. Wenn sie vergleichbar groß zur Energiebarriere  $E_a$  ist, welche die zwei Gleichgewichtspositionen von Donor und Akzeptor vor und nach dem Energietransfer trennt, dann handelt es sich bei dem Tripletttransport um einen adiabatischen Prozess. Bei kleineren Kopplungen ist er entsprechend nicht-adiabatisch. Durch Abschätzung der Parameter  $E_a$  und  $J$  des Pt-Materials wurde festgestellt, dass selbst für sehr geordnete Systeme mit geringer energetischer Unordnung und verhältnismäßig starker Kopplung ein nichtadiabatischer Prozess vorliegt.<sup>2</sup>

Nicht-adiabatische Bewegung von Ladungsträgern wurde schon von Emin *et al.*<sup>81-84</sup> auf Grundlage der Holstein *small-polaron*-Theorie<sup>79, 80</sup> beschrieben. Letztere wurde ursprünglich zur Beschreibung der Bewegung von Polaronen in Kristallen verwendet. Im allgemeinen Fall für Multiphononenübergänge, also für Übergänge, an denen viele Phononen beteiligt sind, ist dabei die Hüpftrate  $W_{ij}$  für den Hüpftransport der Ladungsträger zwischen den *Sites* mit den Energien  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  gegeben als:<sup>2</sup>

$$W_{ij} = \left(\frac{J_{ij}}{\hbar}\right)^2 \left(\frac{2\pi}{\omega_0}\right) \exp(-2S) \left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{2k_B T}\right) \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left\{ I_b \left[ \left(\frac{4E_a}{\hbar\omega_0}\right) A_n \cosh\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right) \right] \times \cos(b\varphi_n) - \delta_{b,0} \right\} \quad (12)$$

Mit  $A_n \cong 1 - \frac{(2\pi)^2}{8} \left(\frac{\omega_b}{\omega_0}\right)^2 n^2$ ,  $S = \frac{2E_a}{\hbar\omega_0} \cot\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)$  und  $b = (\varepsilon_j - \varepsilon_i)/\hbar\omega_0$ .

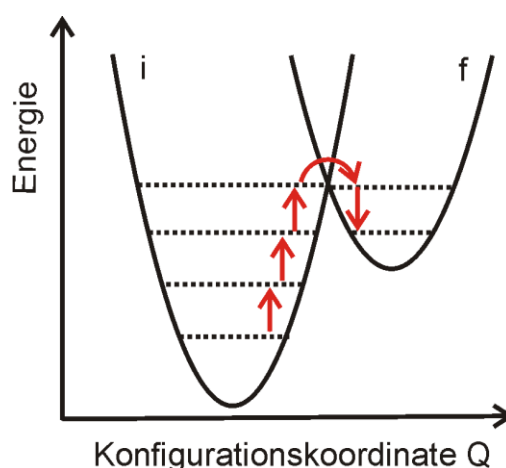
$E_a$  ist die Polaron-Aktivierungsenergie,  $J_{ij} = J_0 \exp(-r_{ij}/L)$  das Elektron-Kopplungsintegral,  $r_{ij}$  der Abstand zwischen molekularen *Sites*  $i$  und  $j$  und  $L$  der Ladungsträgerlokalisationsradius. Die Frequenzen  $\omega_0$  und  $\omega_b$  bestimmen die Dispersion  $\omega_q = \omega_0 + \omega_b(\cos(q_x) + \cos(q_y) + \cos(q_z))$  der optischen Phononen und  $\varphi_n$  ist die Gitterrelaxationsphasenverschiebung.<sup>2</sup>

Bei Anwendung auf die Triplettexzitonbewegung ist  $E_a$  die Aktivierungsenergie für den Tripletttransfer. Außerdem beschreibt  $L$  in dem Fall den effektiven Lokalisationsradius der

am Tripletttransfer beteiligten Ladungsträger.<sup>2</sup> Die Tatsache, dass zwei Ladungsträger ausgetauscht werden, wird implizit durch eine Veränderung des Kopplungsintegrals  $J$  berücksichtigt. Gleichung (12) hat zwei Grenzwerte, ein Hochtemperatur- und ein Tieftemperaturlimit. Für den Hochtemperaturbereich ergibt sich ein der klassischen Marcus-Theorie ähnlicher Ausdruck.

### 2.7.1 Die Marcus-Theorie als Hochtemperaturgrenzfall

Das klassische *Marcus*-Modell beschreibt den Elektronentransfer zwischen identischen Molekülen (Gleichung (13)).<sup>66, 72, 73, 85</sup> Es wurde ursprünglich für die Beschreibung des Elektronentransfers in Lösung durch thermisch aktivierte Hüpfprozesse verwendet (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Marcus-Energietransferprozess für den Hochtemperaturbereich  $\hbar\omega \ll k_B T$  mit thermisch aktivierten Hüpfprozessen. Gezeigt ist die Potentialenergie  $E$  als Funktion der generalisierten Konfigurationskoordinate  $Q$  des Gesamtsystems für Molekül  $i$  und  $j$  vor ( $i$ ) und nach ( $f$ ) dem Transfer. Steht genug thermische Energie  $k_B T$  zur Verfügung, findet am Schnittpunkt der Potentialkurven der Elektronentransfer statt (nach Ref.<sup>40</sup>).

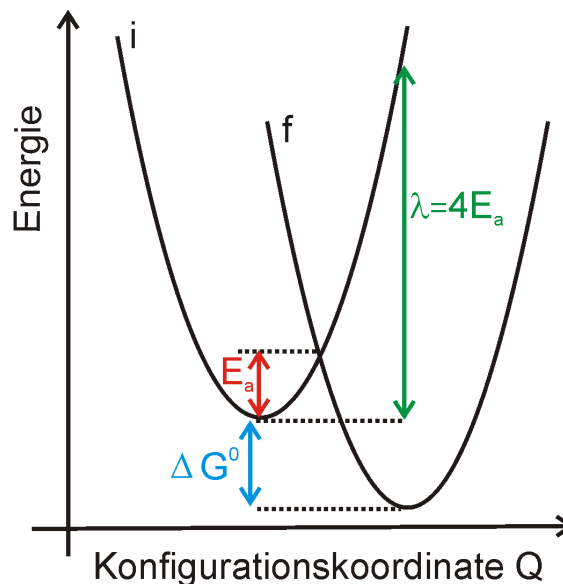
Es wird dabei angenommen, dass das Gesamtsystem von der Konfiguration im Anfangszustand in die des Endzustands übergeht. Am Schnittpunkt beider Potentialkurven findet der Elektronentransfer statt (Abbildung 18). Um diesen zu erreichen, werden thermische Fluktuationen benötigt. Gemeint sind damit Änderungen in den Schwingungskordinaten bezüglich der Bindungslänge oder den Bindungswinkeln zwischen Anfangs- und Endzustand von Donor und Akzeptor. Weiterhin können Änderungen der Orientierung von Lösungsmittelmolekülen eine Rolle spielen, besonders wenn diese polar sind. Die Ratenkonstante des Elektronentransfers selbst hängt von der Wahrscheinlichkeit ab, den Schnittpunkt der Potentialkurven des Gesamtsystems von Molekül  $i$  und  $j$  vor ( $i$ ) und nach ( $f$ ) dem Transfer zu erreichen. Die dafür benötigte Aktivierungsenergie beträgt zum Beispiel für zwei gleiche Moleküle unter der Annahme eines isoenergetischen Transfers ( $\Delta G^0 = 0$ ), ein Viertel der



Reorganisationsenergie, so dass gilt  $E_a = \lambda/4$  (Abbildung 18).<sup>3</sup> Für  $\Delta G^0 \neq 0$  muss die Energiedifferenz mitberücksichtigt werden. Die Transferrate von Molekül  $i$  zu Molekül  $j$  kann dann folgendermaßen beschrieben werden:<sup>25, 66</sup>

$$W_{ij} = \frac{|J_{ij}|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda k_B T}} \exp \left[ -\frac{\lambda}{4 k_B T} \left( 1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (13)$$

wobei  $J_{ij}$  die elektronische Kopplung zwischen den zwei Molekülen  $i$  und  $j$  darstellt.  $\Delta G^0 = (\varepsilon_j - \varepsilon_i)$  ist ein Zusatzterm für die Aktivierungsenergie, wenn sich Donor und Akzeptor in ihrer Gleichgewichtsenergie vor und nach dem Transfer im Potentialminimum unterscheiden (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Triplett-Transfer nach dem *Marcus-Modell*. Gezeigt ist die Potentialenergie  $E$  als Funktion der generalisierten Konfigurationskoordinate  $Q$  des Gesamtsystems für Molekül  $i$  und  $j$  vor (i) und nach (f) dem Transfer.  $\Delta G^0$  beschreibt die Energiedifferenz der Energie des Gleichgewichtspotentials vor und nach dem Transferprozess. Wegen der geometrischen Reorganisationsenergie wird beim Transfer eine Aktivierungsenergie  $E_a = \lambda/4$  (für  $\Delta G^0 = 0$ ) benötigt (nach Ref <sup>40</sup>).

Dass die Ratenkonstante für den Elektronentransfer von der Wahrscheinlichkeit abhängt, den Schnittpunkt der Potentiallinien zu kreuzen (Abbildung 18), wird durch den Exponentialfaktor mit der Aktivierungsenergie ausgedrückt. Mit einer bestimmten Frequenz werden Hüpfversuche unternommen, die Potentialoberfläche zu kreuzen (Abbildung 17). Dies kann durch eine Kollisionsfrequenz und einen Transmissionskoeffizienten ausgedrückt werden. In einem semiklassischen Ansatz unter Anwendung von Fermis goldener Regel werden diese implizit in der elektronischen Kopplung  $J$  berücksichtigt (Gleichung (13)).

Mit Emins Gleichungen<sup>81</sup> lässt sich der Hochtemperaturgrenzfall für den Elektronentransfer mit den diskreten Molekularenergien  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  schreiben als

$$W_{ij} = \frac{J_0^2 \exp\left(-2\frac{r_{ij}}{L}\right)}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{4E_a k_B T}} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T} - \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{2k_B T} - \frac{(\varepsilon_j - \varepsilon_i)^2}{16E_a k_B T}\right] \quad (14)$$

Mit der Aktivierungsenergie  $E_a = \frac{\lambda}{4}$  und der geometrischen Reorganisationsenergie  $\lambda$ ,  $J_0 \exp(-r_{ij}/L) = J_{ij}$  für das Elektron-Kopplungsintegral und  $\frac{r_{ij}}{L}$  als relativer Sprungdistanz zwischen den Hüpfstellen (*Sites*)  $i$  und  $j$ .  $r_{ij}$  und  $L$  beziehen sich auf intermolekulare Abstände.

Das Marcus-Modell stößt vor allem bei großen Energiedifferenzen zwischen dem Anfangs- und Endzustand bei Donor und Akzeptor und bei niedrigen Temperaturen, bei denen quantenchemische Korrekturen Bedeutung erlangen, an seine Grenzen. Deshalb wird eine quantenchemische Beschreibung benötigt. Eine solche wurde von *Levich* und *Jortner* entworfen.<sup>86-88</sup> Die korrespondierende mathematische Gleichung wird deshalb auch *Marcus-Levich-Jortner-Modell* genannt.<sup>85, 89</sup>

$$W_{ij} = \frac{J_0^2 \exp\left(-2\frac{r_{ij}}{L}\right)}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda_s k T}} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{e^{-S}}{v!} \exp\left[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda_s + v\hbar\omega)^2}{4\lambda_s k T}\right] \quad (15)$$

mit der externen Reorganisationsenergie  $\lambda_s$  für  $\hbar\omega \ll k_B T$ , um äußere Einflüsse, zum Beispiel von der Polarisierung der umgebenden Lösungsmittelmoleküle, zu berücksichtigen, dem *Huang-Rhys*-Faktor  $S = \lambda_i/\hbar\omega$  mit internen Reorganisationsenergiebeiträgen  $\lambda_i$  und den Hochfrequenzmoden  $\hbar\omega \gg k_B T$ . Mit  $v$  werden die verschiedenen Schwingungsniveaus berücksichtigt. Es hat sich gezeigt, dass dieses Modell experimentelle Ergebnisse gut erklären kann und nicht nur im Hochtemperaturbereich gut funktioniert, sondern auch bei tieferen Temperaturen zu Verbesserungen führt.<sup>90-92</sup>

### 2.7.2 Das Miller-Abrahams-Modell als Tieftemperaturgrenzfall

Mit Fishchuks Näherung auf Grundlage von Emins Gleichungen lässt sich der Tieftemperaturgrenzfall auf das Miller-Abrahams Modell zurückführen.<sup>2</sup> Wenn bei tiefen Temperaturen nicht mehr genügend thermische Aktivierungsenergie  $k_B T$  zur Verfügung steht um den Elektronentransfer am Schnittpunkt der Potentiallinien zu ermöglichen, kann ein Tunnelprozess unterhalb des Kreuzungspunktes der Potentiale stattfinden (Abbildung 19).

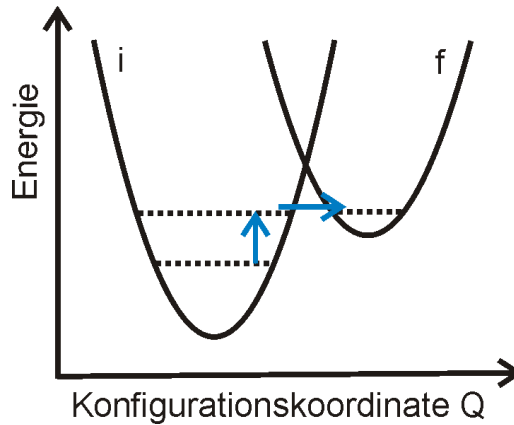


Abbildung 19: Tunnelprozess für den Tieftemperaturbereich ( $k_B T \ll \hbar \omega$ ), bei dem thermisch aktivierte Prozesse ausgefroren sind. Er kann durch die Miller-Abrahams-Gleichungen beschrieben werden. Gezeigt ist die Potentialenergie  $E$  als Funktion der generalisierten Konfigurationskoordinate  $Q$  des Gesamtsystems für Molekül  $i$  und  $j$  vor (i) und nach (f) dem Transfer. Weder die thermische Energie  $k_B T$ , noch die Schwingungsenergie  $\hbar \omega$  reicht aus, um Elektronentransfer am Schnittpunkt beider Potentialkurven zu ermöglichen (nach Ref<sup>40</sup>).

Hierbei wird eine Hüpftrate der Ladungsträger auf dem Molekül von Einzelphonon-sprüngen zwischen den konjugierten Einheiten (*Sites*)  $i$  und  $j$  mit einer Energie  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  angenommen, da kaum thermische Energie zur Verfügung steht:

$$W_{ij} = \nu_0 \exp\left(-2 \frac{r_{ij}}{L}\right) \times \begin{cases} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right), & \varepsilon_j \geq \varepsilon_i \\ 1, & \varepsilon_j < \varepsilon_i \end{cases} \quad (16)$$

$\nu_0$  ist ein Frequenzfaktor (*attempt-to-jump frequency*) für Auf- und Abwärtssprünge und  $\frac{r_{ij}}{L}$  die relative Sprungdistanz zwischen den Hüpfstellen (*Sites*)  $i$  und  $j$ . Der inverse Wellenfunktionslokalisationsradius  $L^{-1} = \gamma$  definiert die Kopplung, das Kopplungsmatrixelement  $\gamma$  zwischen den *Sites* und  $r_{ij}$  den mittleren Abstand zwischen diesen. Der erste Exponentialterm in Gleichung (16) beschreibt den elektronischen Wellenfunktionsüberlapp. Der zweite Term beinhaltet einen Faktor ( $k_B T$ ) für Aufwärtssprünge im Potenzial und ist deshalb auch von der Temperatur  $T$  abhängig. Damit ist es auch möglich, Sprünge zu *Sites* mit geringfügig höherer Energie zu erreichen. Ab hier finden dann Tunnelprozesse statt (Abbildung 19). Es sind jedoch keine Multiphononensprünge wie im Marcus-Modell, sondern nur noch Einzelphononensprünge möglich.

### 2.7.3 Einfluss der energetischen Unordnung auf den Triplettexzitontransfer in konjugierten Polymeren

Die obigen Modelle beschreiben den Ladungstransfer auf Grundlage der unterschiedlichen Energie von Anfangs- und Endzustand. In einem makroskopischen Film etwa führt die energetische Unordnung des Systems zu einer Verteilung der Energieniveaus (siehe Abschnitt 2.2). Für eine allgemeine Beschreibung der Transportmechanismen von Triplettexzitonen in makroskopischen amorphen Filmen mit einer statistischen Verteilung von molekularen Energien muss die energetische Unordnung  $\sigma$  demnach direkt berücksichtigt werden. Fishchuk *et al*<sup>2</sup> machten einen „*effective medium approach*“, <sup>74, 93, 94</sup> um diese energetische Unordnung mit einzuschließen. Dabei wurde von der expliziten Abhängigkeit der *Site*-Energien  $\varepsilon$  ein Bezug zu der Standardabweichung  $\sigma$  der Energieverteilung hergestellt. Wird die Standardabweichung der Verteilung  $\sigma$  der Molekularenergien anstelle der diskreten Molekularenergien  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  der einzelnen Moleküle berücksichtigt, lässt sich die Energietransferrate des *Marcus*-Modells für den Hochtemperaturbereich zur effektiven Energietransferrate umschreiben:<sup>2</sup>

$$W_e = \frac{J_0^2 \exp\left(-2\frac{a}{L}\right)}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{4E_a k_B T}} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T} - \frac{1}{8q^2} \left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right] \quad (17)$$

mit  $q = \sqrt{1 - (\sigma/E_a)(\sigma/k_B T)/8}$ ,  $a$  als mittlerem Abstand zwischen benachbarten lokalisierten Zuständen,  $J_0 \exp\left(-\frac{a}{L}\right) = J$  und  $\sigma$  als der Breite der Zustandsdichte. Bei niedriger energetischer Unordnung und relativ großen Temperaturen ist  $(\sigma/E_a)(\sigma/k_B T)/8 \ll 1$ , so dass  $q \cong 1$ .

Im Tieftemperaturbereich ( $k_B T \ll \hbar\omega$ ) sind jedoch keine Gitterschwingungen (Phononen) mehr vorhanden und es findet nur noch ein Tunnelprozess statt (Abbildung 19). Der Hochtemperaturbereich lässt sich vom Tieftemperaturbereich dadurch abtrennen, dass die thermische Energie, die zur Verfügung steht, groß im Vergleich zur Schwingungsenergie ( $\hbar\omega \ll k_B T$ ) ist. Auf Grund von energetischer Unordnung (siehe auch Abschnitt 2.2) benötigt der Tunnelprozess eine Aktivierungsenergie. Diese kann bei tiefen Temperaturen oft nur durch ein einzelnes Phonon geliefert werden. Auch hier gibt es von Emin eine Schreibweise mit diskreten Molekularenergien  $\varepsilon_i$  und  $\varepsilon_j$  und eine von Fishchuk mit der Standardabweichung der Verteilung  $\sigma$  für die effektive Triplett-Transferrate:<sup>2</sup>

$$W_e = \nu_0 \exp\left(-2\frac{a}{L}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right] \quad (18)$$

$\nu_0$  ist ein Frequenzfaktor (*attempt-to-jump frequency*) für Auf- und Abwärtssprünge und  $a$  bezieht sich auf den intermolekularen Abstand.

Die berechnete Abhängigkeit der Tripletttransferraten für verschiedene Werte der Reorganisationsenergie  $\lambda$  und der Unordnung  $\sigma$  sind in Abbildung 20 dargestellt. Lekshmi Sudha-Devi konnte zeigen, dass für das von ihr untersuchte Pt-Polymer und Monomer, mit ihrer geringen energetischen Unordnung, die berechneten Gleichungen in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Raten sind.<sup>2,3</sup> Auf Grund der geringen energetischen Unordnung dieses Materials konnten die Donor- und Akzeptorenergien als isoenergetisch angenommen werden.<sup>1</sup>

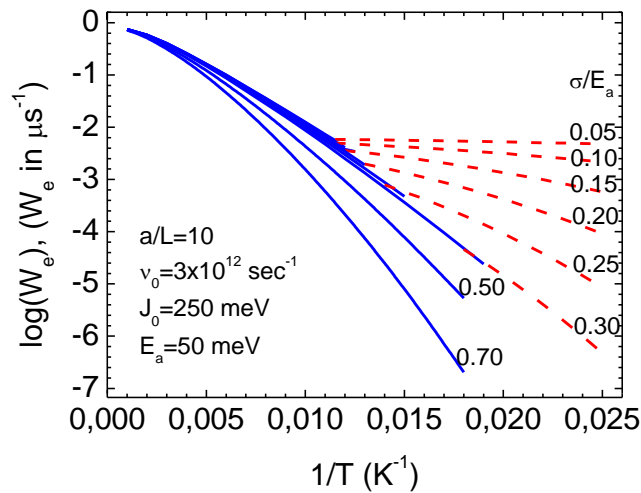


Abbildung 20: Abhängigkeit der Tripletttransferrate von der inversen Temperatur nach Referenz.<sup>2</sup> Berechnete Tripletttransferraten für verschiedene Werte der energetischen Unordnung  $\sigma$ , verglichen mit der molekularen Reorganisationsenergie  $\lambda = 4E_a$ . Die durchgezogenen Linien basieren auf Simulationen von Gleichung (17), die gestrichelten auf Gleichung (18) (aus Ref<sup>2</sup>).

### 3. Experimentelle Methoden und Aufbauten

Der experimentelle Teil dieser Arbeit gliedert sich in zwei zeitliche Bereiche. Die erste Etappe bestand in der Inbetriebnahme und dem Aufbau der optischen Labore am Lehrstuhl Experimentalphysik II nach der Neuberufung von Prof. Dr. Anna Köhler an der Universität Bayreuth. Der zweite Abschnitt umfasste die Präparation und experimentelle Untersuchung von Proben. Die für diese Arbeit wichtigsten Aufbauten und Präparationsmethoden werden im folgenden Kapitel dargestellt und beschrieben.

#### 3.1 Filmpräparation und Schichtdickenbestimmung

Für die optischen Messungen, wie Absorption und Photolumineszenz, wurden die Filme aus Lösungen mit einer Konzentration von 15-20 mg/ml, je nach Material, hergestellt. Dabei wurde mit einem *Spincoater* ein Film auf das Quarzglassubstrat Spectrosil B aufgetragen. Hierbei wird die Lösung durch Rotation der Probe auf dem Spectrosil gleichmäßig verteilt und bildet nach Verdunstung des Lösungsmittels einen dünnen Film. Die Wahl des Lösungsmittels war abhängig von den Eigenschaften des untersuchten Materials und ist jeweils in der entsprechenden Arbeit angegeben. In den meisten Fällen wurde Toluol verwendet. Die Filmdicke wurde mit einem Dektak 150 Profilometer von Veeco bestimmt. Durch Abfahren eines vorher erzeugten Kratzers auf dem Film mittels einer dünnen Nadel wurde aus dem Höhenprofil die Schichtdicke bestimmt. Diese betrug typischerweise 100-130 nm.

#### 3.2 Präparation von Materialien in Lösungsmitteln

Die Phosphoreszenzintensität und Lebenszeit reagiert sehr empfindlich auf Sauerstoff. Deshalb wurden die Proben für Phosphoreszenzmessungen in Lösung sauerstofffrei präpariert. Dafür wurde die Lösung des Materials in NMR-Röhrchen (Sigma Aldrich, Borosilikatglas mit 5 mm Durchmesser und 0,015 inch Wanddicke) gegeben und durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff gefroren. Anschließend wurde an das Röhrchen mit der gefrorenen Lösung eine Vakuumpumpe mit einem Vakuum von ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  bar angeschlossen. Während dem Auftauprozess, bei dem das Lösungsmittel nie vollständig aufgetaut wird, kann das im Lösungsmittel vorhandene Gas, inklusive der Sauerstoff, entweichen, das Lösungsmittel jedoch nicht. Anschließend wurde das Röhrchen unter Vakuum abgeschmolzen und für alle weiteren Messungen der Phosphoreszenz im Kryostaten weiterverwendet.

Für Absorptions- und Fluoreszenzmessungen in Quarzglasküvetten wurde evtl. vorhandener Sauerstoff in der Lösung vorab durch fünfminütiges Einleiten von Stickstoff mittels einer Spritze durch diesen ersetzt.

### 3.3 Absorption

Für die Absorptionsmessungen wurde ein Cary5000UV-Vis-NIR-Zweistrahlspektrometer verwendet. Als Referenz wurde entweder ein unbehandeltes Spectrosil-B-Quarzglassubstrat oder, im Fall von Lösungen, eine mit dem entsprechenden Lösungsmittel gefüllte Quarzglas-küvette verwendet. Bei jeder Messung wurde eine Basislinienkorrektur durch eine Leermessung ohne Proben vorgenommen, um die Stufen beim Lampenwechsel zu korrigieren.

Nach dem Messen des Transmissionsunterschieds  $T$  zwischen Referenz und Probe berechnet das Gerät die optische Dichte (OD). Für die Transmission  $T$  gilt dabei:

$$T = T_0 10^{-OD} \quad (19)$$

Mit  $T_0$  als Transmission des Systems der Referenz und  $T$  als Transmission mit Probe. Die optische Dichte  $OD$  kann mittels des Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  und der Probendicke  $d$  geschrieben werden als  $\alpha = \left(\frac{OD}{d}\right) \ln(10)$ , so dass gilt

$$T = T_0 e^{-\alpha d} \quad (20)$$

### 3.4 Steady-State-Photolumineszenz

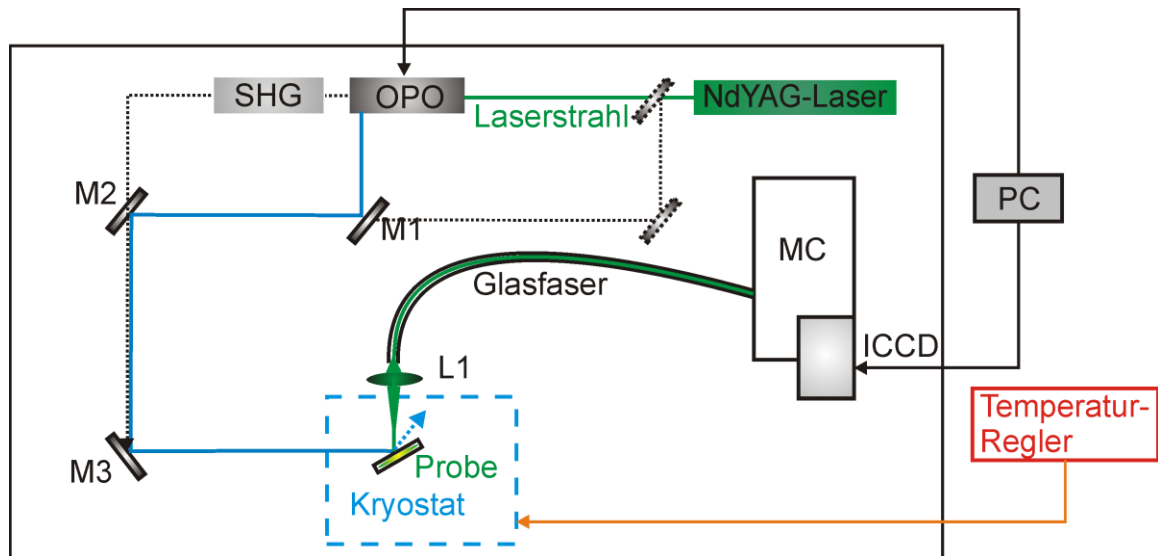
Für die *Steady-State*-Messungen der Photolumineszenzspektren wurde ein Argon-Ionen-Laser (Coherent Innova 300C) im UV-Multimode-Betrieb (351 nm und 364 nm) gewählt. Die Anregungsintensität betrug nach Durchlauf durch einen OD-Filter ca. 3-7 mW. Die vermessenen Filme bzw. Lösungen wurden in einen evakuierten Durchflusskryostaten (*continuous flow*) eingebaut und mit flüssigem Helium gekühlt. Filme konnten bis auf 10 K gekühlt werden, Lösungen jedoch nur bis zum Glaspunkt des Lösungsmittels, um ein Brechen der Küvetten zu verhindern. Als Lösungsmittel für Tieftemperaturexperimente wurde sauerstofffreies MeTHF (Methyltetrahydrofuran) verwendet (siehe Abschnitt 3.2). Die Proben wurden im Kryostaten so ausgerichtet, dass das emittierte Licht mit einer Glasfaser gesammelt, jedoch der Laser nicht eingekoppelt wurde. Die Spektren wurden mit einer CCD-Kamera (Andor iDus DU420) mit einem davor installierten Spektrographen aufgenommen und mit Origin 8.5 analysiert.

### 3.5 Zeitaufgelöste Spektroskopie

Lebenszeiten der Singulett- oder Triplettexzitonen sind eine wichtige Größe für die Interpretation der Eigenschaften von organischen Halbleitern. Für Photolumineszenzmessungen im Nanosekunden- bis Sekundenbereich wurde der in Abbildung 21 gezeigte Aufbau benutzt. Mittels eines frequenzverdreifachten Nd-YAG-Lasers (Spectron SL401) wird die im Kryostaten befindliche Probe angeregt. Die Pulsdauer beträgt 6 ns, die Frequenz von 10 Hz kann mit einem von der Elektronik gebauten Gerät variabel bis 0,1 Hz verringert werden, wodurch die Auflösung des Zeitbereiches von Nanosekunden bis Sekunden realisiert wird. Die Grundwellenlänge des Lasers beträgt 1064 nm. Durch Frequenzverdopplung und Verdreifachung können aus dem Laser auch 532 nm und 355 nm ausgekoppelt werden. Standardmäßig wurden die hier vermessenen blau lumineszierenden Proben bei 355 nm angeregt. Mittels eines OPO (*Optic Parametric Oscillator*), beziehungsweise einer SFM-Einheit (*Sum-Frequency Mixing*), kann zusätzlich die Wellenlänge und damit die Anregungsenergie verändert werden. Durch den im OPO enthaltenen nichtlinearen Kristall wird ein Pumpstrahl (Laser) in zwei niederenergetische Wellen (Signal und Idler) umgewandelt. Durch Drehung des Kristalls kann ein bestimmter Wellenlängenbereich durchfahren werden. In der SFM-Einheit werden Photonen verschiedener Frequenz gemischt, so dass aus zwei Photonen der Frequenz  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ein Photon der Frequenz  $\omega_3$  entsteht. Die Frequenzverdopplung (SHG = *Second Harmonic Generation*) ist ein Spezialfall von SFM (*Sum-Frequency Mixing*), bei dem aus zwei Photonen gleicher Energie ein Photon der doppelten Energie entsteht ( $\omega_1 = \omega_2 = \frac{1}{2} \omega_3$ ). Durch Verwendung des OPO wird ein Bereich von 415 nm bis 709 nm abgedeckt, mit der SHG Einheit unter Verwendung der Grundwellenlänge des Lasers von 1064 nm ein Wellenlängenbereich von 305 nm bis 415 nm.

Auf Grund des streifenden Einfalls des Laserstrahls auf die Probe wird das Sammeln des Laserreflexes in die Glasfaser vermieden. Die Probe selber kann im Kryostaten mittels flüssigen Heliums auf etwa 5 K herunter gekühlt und bis zu 500 K aufgeheizt werden, wodurch die Proben über einen großen Temperaturbereich spektroskopisch untersucht werden können. Die Temperatur wird mit einem *Oxford Intelligent Temperature Controller-4 ITC-502* kontrolliert.

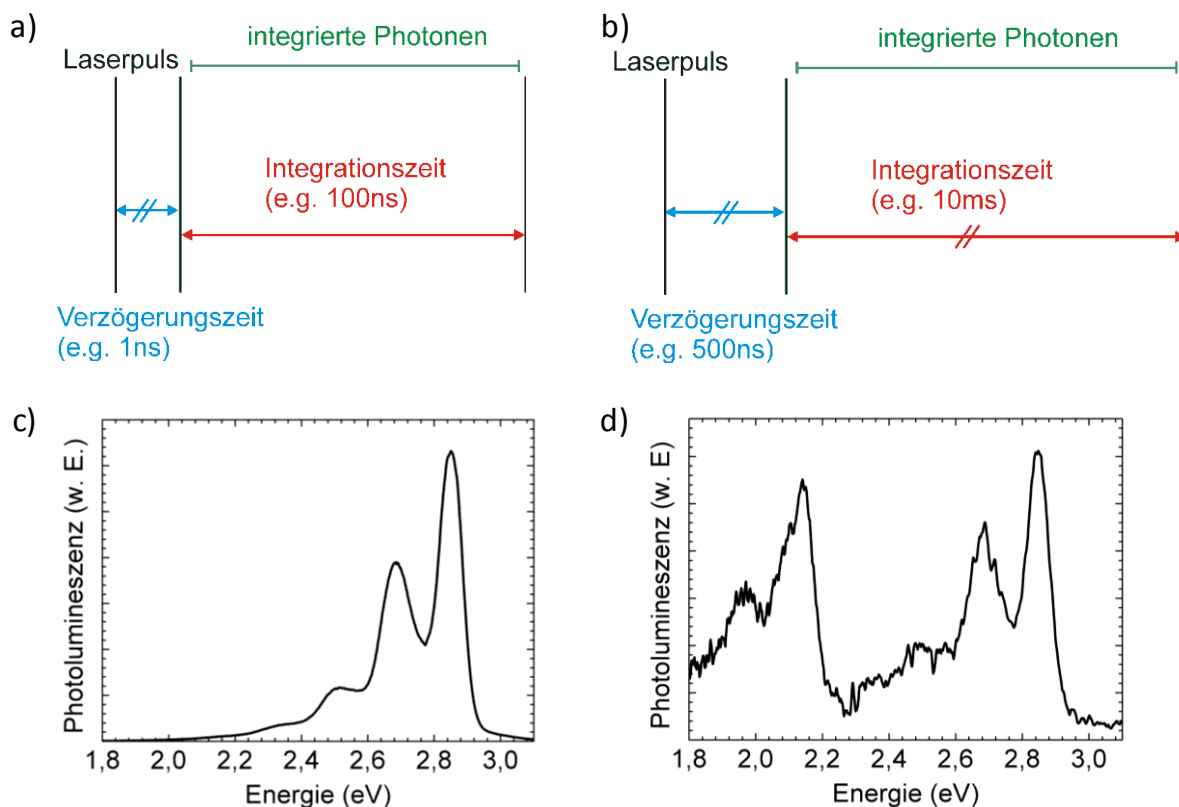




**Abbildung 21:** Dargestellt ist der Aufbau für zeitaufgelöste Photolumineszenzmessung im Bereich von Nano-sekunden bis Sekunden. Als Anregungsquelle dient ein NdYAG-Laser, der optional mit dem OPO (*optic parametric oscillator*) und einer SHG (*second harmonic generator*) Einheit einen großen Wellenlängenbereich von 305 bis 709 nm abdeckt. Über die Umlenkspiegel M1-3 wird der Strahl auf die mit Helium gekühlte Probe im Kryostaten gelenkt und diese dadurch angeregt. Die Detektion des emittierten Lichts erfolgt nach dem Monochromator (MC) zeitaufgelöst mittels einer ICCD Kamera.

Das mit einer Linse gesammelte Licht wird nach Durchgang durch einen Spektrograph mit einer ICCD-Kamera (intensified CCD Andor iStar DH734-18F-9AM) gemessen und mit einem Computer verarbeitet. Um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern wurde bei jeder Messung über mindestens 200 Laserpulse gemittelt.

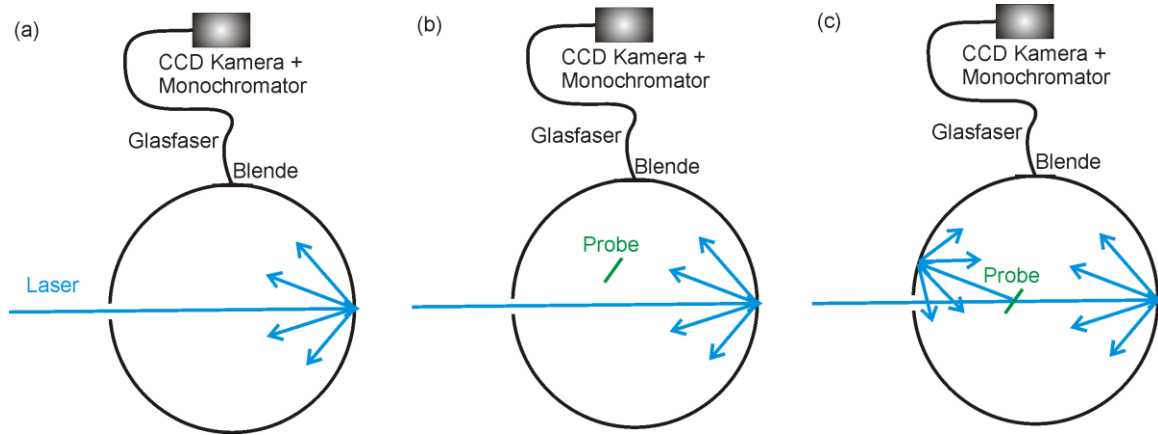
Durch das zum Laserpuls zeitversetzte Messen der ICCD-Kamera (Abbildung 22, exemplarisch gezeigt für den Emitter PF2/6) kann die Zeitabhängigkeit des Photolumineszenzsignals untersucht werden. Nach einer Verzögerungszeit von 1 ns zwischen Laserpuls und Detektion durch die ICCD-Kamera und Integration des Signals über einen Zeitbereich von 100 ns kann die kurzlebige, prompte Fluoreszenz aufgelöst werden (Abbildung 22a/c). Über die langlebige und zeitverzögert auftretende Phosphoreszenz wird dabei kaum integriert. Wird jedoch das emittierte Licht erst nach einer Verzögerung von z.B. 500 ns nach dem Laserpuls gemessen, so zeigt sich, dass die prompte Fluoreszenz bereits abgeklungen ist und nur noch über die langlebigeren Anteile der Intensität wie die Phosphoreszenz oder verzögerte Fluoreszenz integriert wird (Abbildung 22b/d).



**Abbildung 22:** (a) Schematische Darstellung der Messung von prompter Fluoreszenz mit kurzer Verzögerungszeit zwischen der Erzeugung des Laserpulses und der Detektion durch die ICCD-Kamera und kurzer Integrationszeit, was einem *continuous wave (cw)* Laser nahe kommt. (b) Schema für die Messung von verzögerter Fluoreszenz und Phosphoreszenz mit im Vergleich zu (a) langer Verzögerungs- und Integrationszeit. (c) Photolumineszenzspektrum eines PF2/6-Films aufgenommen nach dem in (a) beschriebenen Schema. Es ist nur prompte Fluoreszenz detektierbar. (d) Spektrum der gleichen Probe gemessen nach Schema (b). Hier ist verzögerte Fluoreszenz aus Triplett-Triplett-Annihilation und niederenergetisch dazu Phosphoreszenz zu sehen.

### 3.6 Quantenausbeute der Photolumineszenz

Die Photolumineszenzquantenausbeute ist wichtig, um die Effizienz eines Materials quantifizieren zu können und wird beschrieben als die Anzahl der emittierten Photonen pro Anzahl der absorbierten Photonen.<sup>95</sup> Um die Quantenausbeute von dünnen Filmen (ca. 100 nm) zu bestimmen, wurde eine Ulbrichtkugel verwendet, wobei alle Proben unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurden. Eine Ulbrichtkugel ist eine Hohlkugel mit diffus reflektierender Innenoberfläche, in welche eine Probe eingebaut und diese beleuchtet werden kann (Abbildung 23). Angeregt wurde mit den UV-Linien eines *continuous wave (cw)* Argon-Ionen-Lasers bei 355-364 nm. Die Anregungsintensitäten lagen typischerweise bei ca. 3 mW.



**Abbildung 23:** Schematische Darstellung der Messungen zur Bestimmung der Photolumineszenzeffizienz in einer Ulbrichtkugel. Diese besteht aus drei Messungen: a) Messung von Laserintensität ohne Probe b) Messung der Photolumineszenz durch Streulicht. Die Probe befindet sich dabei nicht im Strahlengang des Lasers. c) Die Probe befindet sich im Strahlengang des Lasers. Nach Referenz<sup>95</sup>.

Die Spektren wurden mit einer CCD-Kamera (Andor iDus DU420), vor die ein Spektrograph installiert worden war, aufgenommen. Um die Effizienzen bestimmen zu können, wurden drei verschiedene Messungen benötigt (Abbildung 23). Zuerst wurde eine Messung nur mit Laser durchgeführt, um die Zahl der Photonen ohne absorbierende Probe zu messen (Abbildung 23a). Während der zweiten Messung befindet sich die Probe zwar in der Ulbrichtkugel, jedoch nicht im Strahlengang des Lasers (Abbildung 23b). Hierüber lässt sich ein Korrekturwert für die Emission durch Streulicht der Probe bestimmen. In einer dritten Messung befindet sich der Laser im Strahlengang der Probe (Abbildung 23c), um die Photolumineszenz der Probe bei direkter Anregung zu bestimmen.

Die Effizienz der Photolumineszenz lässt sich nun folgendermaßen berechnen:

$$\eta = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A} \quad (21)$$

$$\text{mit } A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right) \quad (22)$$

wobei  $L_a$ ,  $L_b$  und  $L_c$  die jeweils integrierten Intensitäten des Lasers aus den drei Einzelmessungen und  $P_b$  und  $P_c$  die entsprechend integrierten Photolumineszenzen aus den Spektren der Messungen (a), (b) und (c) darstellen.<sup>95</sup> Um verlässliche Aussagen treffen zu können, wurden die Messungen mehrfach wiederholt und darüber gemittelt.

## 4. Computerbasierte Methoden

In diesem Kapitel werden die am Computer durchgeführten Methoden, Berechnungen und Simulationen erläutert und beschrieben. Dazu zählen die Franck-Condon-Analyse, die vor allem dafür verwendet wurde, um die Energien und Halbwertsbreiten von Zuständen aus ihren Spektren zu bestimmen und eventuelle Abweichungen von der vibronischen Struktur der Photolumineszenzspektren zu erkennen. Außerdem wurde mit ihrer Hilfe die Relaxationsenergie und damit die Reorganisationsenergie bestimmt. Desweiteren wird kurz beschrieben, mit welchen Funktionalen und Basissätzen bei den DFT-Rechnungen (Dichtefunktionaltheorie) gearbeitet wurde und was diese bedeuten. In einem letzten Abschnitt wird auf die durchgeführten Monte-Carlo-Simulationen eingegangen.

### 4.1 Franck-Condon-Analyse

Mit einer Franck-Condon-Analyse lässt sich überprüfen, ob die Struktur von Absorptions- bzw. Emissionsspektren auf einen oder mehrere Zustände zurückzuführen ist. Außerdem lässt sich zum Beispiel die energetische Unordnung  $\sigma$  aus der Halbwertsbreite und die Reorganisationsenergie  $\lambda$  bestimmen.

Wenn ein Molekül aus dem Grundzustand  $S_0$  in den angeregten Zustand  $S_1$  übergeht, werden zunächst verschiedene Schwingungsniveaus besetzt, aus denen die Ladungsverteilung in den niedrigsten vibronischen Zustand von  $S_1$  relaxiert. Nach dem Franck-Condon-Prinzip finden die Übergänge vertikal zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand statt (Abbildung 24). Wie stark der Grundzustand und der angeregte Zustand vibronisch koppeln, wird durch den Franck-Condon-Faktor beschrieben. Dieser ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit zwischen Übergängen von Schwingungszuständen im Grund- und Anregungszustand.<sup>96</sup> Der Franck-Condon-Faktor einer Schwingungsmode  $i$  mit der Kreisfrequenz  $\omega_i$  und der reduzierten Masse  $M_i$  ist gegeben durch den *Huang-Rhys*-Faktor  $S_i$ .<sup>97</sup>

$$S_i = \frac{M_i \omega_i}{2\hbar} \Delta Q_i^2 \quad (23)$$

Der *Huang-Rhys*-Parameter  $S$  einer Schwingungsmode kann über das Verhältnis von 0-0 Peak zum 0-1 Peak bestimmt werden. Er ist auch ein Maß für den Konfigurationsabstand  $\Delta Q_i$  von  $S_1$  zu  $S_0$  und gibt die Kopplungsstärke in  $\hbar_i \omega_i$ -Einheiten zwischen der Schwingungsmode und dem elektronischen Übergang an. Die Franck-Condon-Analyse wurde mit dem Programm „*Kaleida Graph*“ durchgeführt.<sup>98</sup> Ein Beispiel einer Franck-Condon-Analyse ist in Abbildung 24 dargestellt.

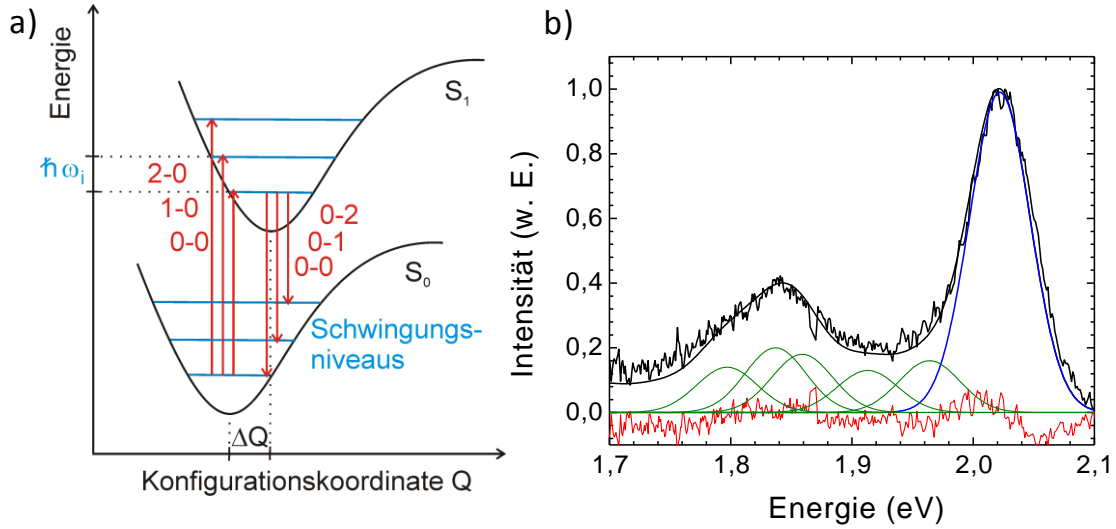


Abbildung 24: a) Nach dem Franck-Condon-Prinzip finden die Übergänge  $S_1 \leftarrow S_0$  der Absorption und  $S_1 \rightarrow S_0$  der Emission vertikal statt.  $\Delta Q$  ist der Konfigurationsabstand zwischen  $S_0$  und  $S_1$  und bestimmt die Intensität der entsprechenden Übergänge im Spektrum. b) Franck-Condon-Analyse am Beispiel eines Phosphoreszenzspektrums von MeLPPP. Gezeigt ist der 0-0 Peak (blau) und die 0-1 Übergänge für verschiedenen Moden aus den Ramanenergien (grün), sowie der resultierende Angleich (schwarz) mit Abweichung (rot).

Das Emissionsspektrum  $P(\hbar\omega)$  als Funktion der Photonenergie  $\hbar\omega$  kann als Summe aller Schwingungsübergänge  $0 - m_i$  für eine Mode  $i$  geschrieben werden<sup>97</sup>

$$P(\hbar\omega) = n^3(\hbar\omega)^3 \sum_{m_i} I_{0-m_i} \Gamma \delta[\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - m_i \hbar\omega_i)] \quad (24)$$

mit der Gaussfunktion  $\Gamma = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2 / 2\sigma^2}$ , dem Kronecker Delta  $\delta$ , dem Brechungsindex  $n$ ,  $\hbar\omega_0$  als Energie der 0-0 Emissionslinie und  $\hbar\omega_i$  als Schwingungsenergie der Mode  $i$ .  $m = 0, 1, 2, \dots$  beschreibt die Anzahl der Schwingungsobertöne (Abbildung 24).

Die Intensitäten  $I_{0-m_i}$  der vibronischen Übergänge  $0 - m_i$  sind verknüpft mit dem Huang-Rhys-Parameter  $S$  über

$$I_{0-m_i} = \frac{e^{-S_i} S_i^{m_i}}{m_i!} \quad (25)$$

mit der Photolumineszenzenergie  $\hbar\omega$ . Hierüber kann  $S$  über das Verhältnis  $I_{0-1}$  zur Intensität  $I_{0-0}$  bestimmt werden. Der Brechungsindex  $n$  des umgebenden Mediums wurde hier als konstant angenommen, da er in dem benötigten Bereich kaum Änderungen aufweist.<sup>99</sup> Für den Angleich wurde das Spektrum auf den 0-0 Peak normiert (Abbildung 24) und Gleichung (24) kann für mehrere Schwingungsmoden in folgender Form für einen Satz von  $S_1(0,0,\dots) \rightarrow S_0(m_1, m_2,\dots)$  Übergänge dargestellt werden:<sup>97</sup>

$$\frac{P(\hbar\omega)}{n^3(\hbar\omega)^3 I_{0-0}} = \sum_{m_i} \prod_i \frac{I_{0-m}}{I_{0-0}} \Gamma \delta \left[ \hbar\omega - \left( \hbar\omega_0 - \sum_i m_i \hbar\omega_i \right) \right] \quad (26)$$

mit der Normierung

$$\frac{I_{0-m}}{I_{0-0}} = \frac{S_i^m}{m_i!} \quad (27)$$

Für die Analyse bleiben als freie Parameter die Halbwertsbreite der Gausfunktion  $\Gamma$  und die *Huang-Rhys*-Parameter  $S_i$  der einzelnen Moden  $i$  der Ramanenergien  $\hbar\omega_i$ . Die für die Analyse benötigten Raman Energien wurden gemessen bzw. der Literatur entnommen.

Aus der Analyse kann die Schwingungsrelaxationsenergie  $E_{rel}$  über die Summe der Energien  $E_{rel_i} = \hbar\omega_i S_i$  der einzelnen Moden bestimmt werden

$$E_{rel} = \sum_i \hbar\omega_i S_i \quad (28)$$

Da sich die Geometrie beim Transport einer Anregung sowohl beim Donor als auch beim Akzeptor ändert, wird diese Energie zweimal benötigt. Die doppelte Relaxationsenergie ist dann die Reorganisationsenergie  $\lambda$ , welche die zur Veränderung der Gleichgewichtsgeometrie notwendige Energie bei einem elektronischen Übergang beschreibt ( $\lambda = 2E_{rel}$ ).<sup>3</sup> In dieser Energie sind jedoch noch nicht die externen Reorganisationsenergiebeiträge auf Grund von Wechselwirkungen des Triplettexzitons mit intermolekularen Phononenmoden berücksichtigt. Sie spielen jedoch bei Triplettexzitonen keine große Rolle, da diese aufgrund ihrer starken Lokalisation nur wenig von der externen Polarisation spüren.<sup>65, 100</sup> Es gibt aber Modelle (Marcus-Levich-Jortner) für Triplett-Transferraten, welche diese Beiträge ebenfalls berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.7.1).

## 4.2 Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT)

Für das Verständnis und die Interpretation von experimentellen Daten ist es oft hilfreich, eine geometrioptimierte Struktur, sowie die Elektronendichte der Molekülorbitale sowohl im angeregten, als auch im Grundzustand des untersuchten Moleküls, zu kennen. Dies ist mit Dichtefunktionaltheorieberechnungen (DFT) möglich. In dieser Arbeit wurden DFT-Rechnungen mit Hilfe des Programms *Gaussian 03* durchgeführt<sup>101</sup> und als Hilfsmittel verwendet, um bestimmte Prozesse, wie zum Beispiel die Verteilung der Elektronen auf HOMO- und LUMO-Orbitale, zu analysieren. Anhand der DFT kann eine ganze Reihe von

Eigenschaften, wie die Gesamtenergie des Grundzustandes, die Schwingungsfrequenzen, Ionisationsenergien, magnetische Eigenschaften oder angeregte Zustände (über zeitabhängige (TD)DFT), bestimmt werden.

Durch die Verwendung von Funktionalen der Elektronendichte kann ein Vielkörperproblem von  $N$  Elektronen mit  $3N$  Raumkoordinaten auf 3 Raumkoordinaten reduziert werden. Es ist daher möglich, die Rechnungen mit vergleichsweise geringem Zeitaufwand durchzuführen. Da DFT-Rechnungen kein Schwerpunkt dieser Arbeit sind, wird an dieser Stelle nicht genauer auf die Grundlagen, sondern lediglich auf die Hintergründe der für diesen Abschnitt wichtigen Parameter eingegangen. Eine Erläuterung der Methode ist in den Referenzen<sup>102-104</sup> zu finden.

Um das für die Berechnung notwendige Energiefunktional zu beschreiben, werden die kinetische Energie, die Energie der Wechselwirkung der Elektronen mit dem Atomkern und die Elektron-Elektron Wechselwirkung, sowie eine Austauschkorrelationsenergie benötigt. In letzterem sind alle Elektron-Elektron-Wechselwirkungen enthalten, die nicht in den anderen Termen berücksichtigt sind. Im Gegensatz zu den anderen ist dieses nicht bekannt und muss durch ein entsprechendes Funktional genähert werden. Hierfür gibt es viele Ansatzmöglichkeiten, die an das jeweils betrachtete System angepasst werden müssen.

Um diesen Korrekturterm, die Austauschkorrelationsenergie, möglichst passend zu beschreiben, gibt es verschiedene Ansätze: In der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation, LDA*) wird die Annahme gemacht, dass dieses eine Funktion der Elektronendichte am Ort  $\mathbf{r}$  ist. Obwohl lediglich eine homogene Elektronendichte angenommen wird, können strukturelle Eigenschaften gut beschrieben werden. Die Näherung ist vor allem dann gut, wenn die Dichte durchgehend sehr ähnlich ist, jedoch weniger geeignet für Bindungsenergien und Energieoberflächen weit entfernt vom Gleichgewicht. Zusätzlich kann es zu einer Überschätzung, wie zum Beispiel zu kurzen Bindungslängen und zu großen Bindungsenergien kommen. Um eine inhomogene Elektronendichte zu berücksichtigen, wird zur Austauschkorrelationsenergie eine nicht lokale Korrektur hinzugefügt, welche den Gradienten der Dichte  $\rho$  beinhaltet. Diese Gradientennäherung (*generalized gradient approximation, GGA*) berücksichtigt also nicht nur die Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , sondern auch ihre Ableitungen nach dem Ort (Gradient). Hier werden vor allem die Fehler der Bindungsenergien verringert. Es gibt noch sogenannte Hybrid-Methoden, bei denen verschiedene Ansätze kombiniert werden. Die berechneten Energien, Geometrien und Frequenzen können wesentlich zuverlässiger bestimmt werden als mit LDA oder GGA. Diese Methoden sind vor allem bei Molekülen genauer als reine GGA-Rechnungen, haben aber mehr Rechenaufwand. Das BLYP-Funktional ist eine Kombination des gradientenkorrigierten Austauschfunktionals von A. D. Becke<sup>105, 106</sup> und dem gradientenkorrigierten Korrelationsfunktionals von C. Lee, W. Yang

und R. G. Parr.<sup>107</sup> Am weitesten verbreitet ist das B3LYP-Verfahren,<sup>107, 108</sup> das auch in dieser Arbeit verwendet wurde, bei dem zusätzlich zum Austausch- und Korrelationsfunktional noch als drittes die exakten Energien der Hartree-Fock Theorie berücksichtigt werden.

Für die in dieser Arbeit berechneten angeregten Zustände benötigt man zeitabhängige DFT (TDDFT), bei der zusätzlich eine Zeitabhängigkeit (TD) berücksichtigt wird. Das Ziel von TDDFT ist herauszufinden, wie sich die Dichte bei einer Veränderung des externen Potentials verändert. Mit Hilfe von Störungstheorie kann gezeigt werden, dass die Anregungsenergie und Polarisierbarkeit nur in erster Ordnung von der Änderung der Dichte abhängen.<sup>109</sup>

Für die Durchführung von Rechnungen wird ebenso eine endliche Anzahl an Basisfunktionen benötigt, um die Atomorbitale zu beschreiben. Die Wellenfunktionen werden durch Vektoren beschrieben, deren Komponenten den Koeffizienten in einer Linearkombination von Basisfunktionen in einem Basissatz entsprechen. Die Operatoren werden in dieser endlichen Basis als Matrizen beschrieben. Es ist üblich eine Basis von einer endlichen Anzahl von Atomorbitalen bzw. Basisfunktionen zu verwenden, die auf jedem Atomkern innerhalb des Moleküls zentriert sind (Linearkombination von Atomorbitalen). Anfangs wurden diese Atomorbitale durch *Slater*-Orbitale (STO) beschrieben, welche einem Satz von Funktionen entsprechen, die exponentiell mit dem Abstand vom Kern abnehmen. Diese Orbitale lassen sich aber durch eine Linearkombination von gaußförmigen Orbitalen nähern. Inzwischen gibt es viele Basissets, die gaußförmige Orbitale (GTOs) verwenden, da es erheblich weniger Rechenaufwand bedeutet, mit ihnen zu rechnen. Der in dieser Arbeit verwendete 6-31G\*-Basissatz ist definiert für Atome von H bis Zn.<sup>110-119</sup> Die Notation eines solchen *split-valence* Basissatzes ist typischerweise X-YZg. X steht für die Anzahl an primitiven Gaußfunktionen, welche für jeden Kern eine Atomorbital-Basisfunktion beinhalten. Y und Z zeigen an, dass die Valenzorbitale sich aus zwei Basisfunktionen zusammensetzen, von denen die erste sich als Linearkombination von Y- primitiven Gaußfunktionen zusammensetzt und die zweite aus Z-primitiven Gaußfunktionen. Der Stern (\*) steht für zusätzliche Polarisationsfunktionen. Das Hinzufügen von *diffuse functions* wird durch ein „+“ gekennzeichnet. Ein „++“ steht dafür, dass *diffuse functions* auch für leichte Atome, wie Wasserstoff und Helium, hinzugefügt werden. Dies sind sehr flache, gaußförmige Basisfunktionen mit größerer Genauigkeit im Ausläufer (*tail*) der Atomorbitale weit entfernt vom Atomkern. Diese zusätzlichen Basisfunktionen werden bedeutend, wenn z.B. Anionen berechnet werden sollen. Für schwerere Atome wie Iridium (Ir) müssen andere Basissätze verwendet werden. Hier wurde dafür das Basisset LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2-double-z) verwendet.<sup>120-123</sup>



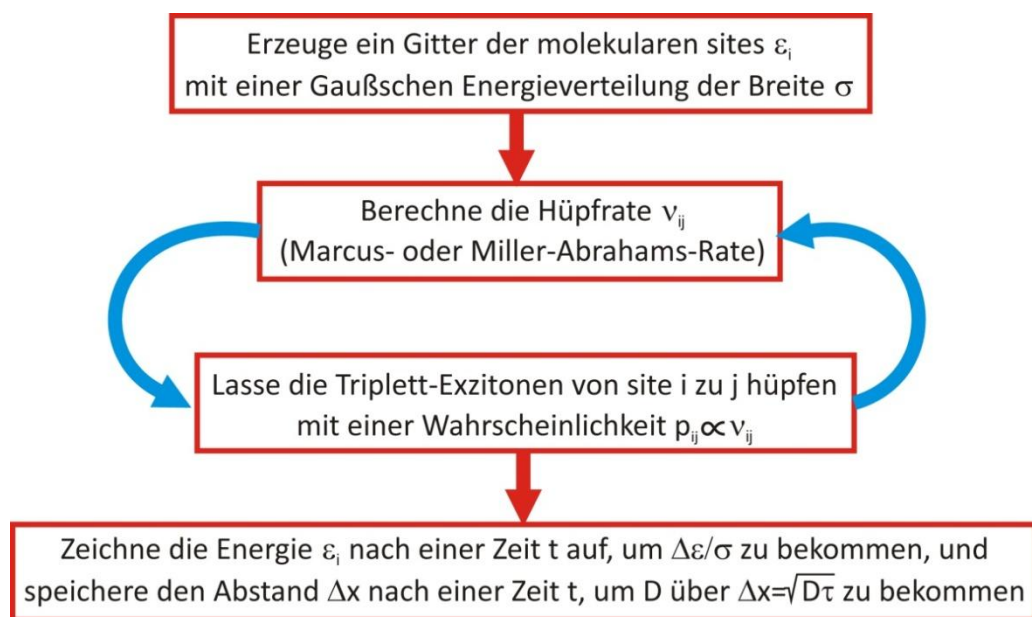
### 4.3 Monte-Carlo-Simulation

Um die Exzitondiffusion zu untersuchen, wurden kinetische Monte-Carlo-Simulationen auf einer definierten Gittermorphologie durchgeführt (Abbildung 25). Das hier verwendete Programm wurde in Matlab geschrieben und beruht auf einer Version von Stavros Athanasopoulos aus der Arbeitsgruppe von Prof. David Beljonne aus Mons (Belgien). Es wurde ein dreidimensionales Gitter von  $100 \times 25 \times 25$  Gitterplätzen verwendet. Um Rechenzeit zu sparen, wurde das Gitter nicht größer gewählt, sondern mit periodischen Randbedingungen versehen. Die Energie eines jeden Chromophors wird zufallsverteilt aus einer Gauß-Verteilung mit der Standardabweichung  $\sigma$  genommen. Zur Zeit  $t=0$  wird ein Triplettexziton auf einer zufälligen Starteinheit der Kette innerhalb der Verteilung platziert (Abbildung 25). In jedem Monte-Carlo-Simulationsschritt kann dieses Triplettexziton, das sich auf einer *Site*  $i$  aufhält, entweder zu *Sites* entlang der Kette oder zu *Sites* auf Nachbarketten hüpfen oder aber es relaxiert mittels strahlender Rekombination in den Grundzustand. Dabei wird die Verweildauer (*dwell time*) für jedes Ereignis folgendermaßen berechnet:

$$\tau_{ij} = -\frac{1}{k_{ij}} \ln X \quad \text{und} \quad \tau_r = -\frac{1}{k_r} \ln X,$$

wobei  $X$  eine Zufallszahl aus einer Kastenverteilung zwischen 0 und 1 ist.  $k_{ij}$  ist dabei die Transferrate und  $k_r$  die Rekombinationsrate, welche als inverse Exzitonlebenszeit ( $\tau_{ex}$ ) beschrieben werden kann:  $k_r = 1/\tau_{ex}$ .

Um Rechenzeit zu sparen, wurden die Sprungwahrscheinlichkeiten von jedem *Site* aus nicht für alle Gitterplätze bestimmt, sondern immer nur für die nächsten und bestimmte übernächste Nachbarn mit einer Gewichtung entlang der Kette. Für alle weiter entfernten *Sites* wurde angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit zu springen gegen Null geht. Nach der zufällig gewählten Wartezeit wandert das Triplettexziton entweder weiter oder rekombiniert. Im letzteren Fall sind weitere Simulationsschritte unterbunden und ein neues Exziton wird auf einer zufälligen *Site* erzeugt. Durch das Speichern der Energie der *Site*, die das Triplettexziton zu verschiedenen Zeiten erreicht hat, können Mittelwerte für die spektrale Verschiebung  $\Delta\varepsilon$  bestimmt werden. Dadurch kann  $\Delta\varepsilon$  für verschiedene Temperaturen  $T$  und Unordnungen  $\sigma$  abgeschätzt werden.



**Abbildung 25:** Flussdiagramm für die Monte-Carlo-Simulation zur Bestimmung der spektralen Verschiebung  $\Delta\varepsilon/\sigma$  und der Diffusivität  $D$ .

Es wurden verschiedene Transferraten zwischen den einzelnen Chromophoreinheiten verwendet: Das Miller-Abrahams-Modell, das Marcus-Modell und das Marcus-Levich-Jortner-Modell (siehe auch Abschnitt 2.7). Dabei wurde eine Temperaturabhängigkeit zwischen 10 K und 700 K simuliert.

Der Frequenzfaktor  $\nu_0$  (*attempt-to-jump frequency*) für Aufwärtssprünge in der Miller-Abrahams Rate ist üblicherweise in der Größenordnung der dominanten Schwingungsmode.  $\nu_0$  wurde hier durch Gleichsetzen der Vorfaktoren von Miller-Abrahams- und Marcus-Raten über  $\nu_0 = \sqrt{\frac{\pi}{4E_a k_B T}} \frac{J_0^2}{\hbar} e^{-\frac{E_a}{k_B T}}$  abgeschätzt. Der zusätzliche Exponentialfaktor berücksichtigt die Aktivierungsbarriere mit der Aktivierungsenergie  $E_a$ .

## 5. Zusammenfassende Darstellung

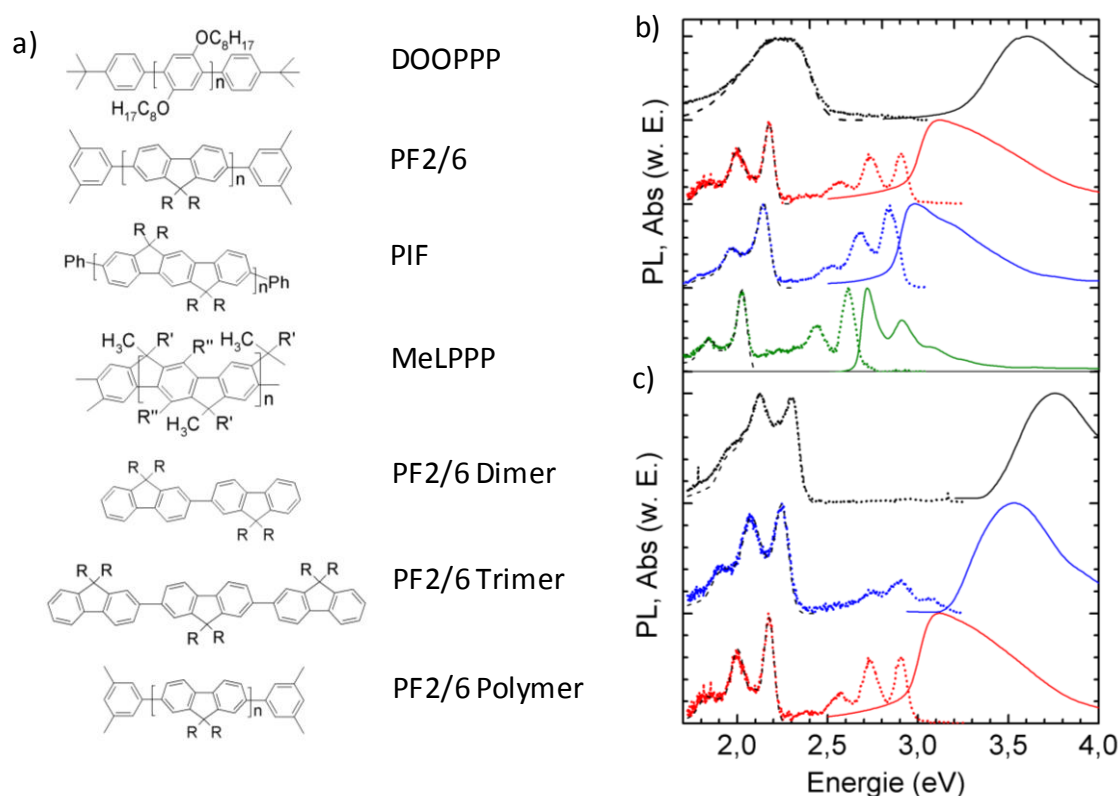
In diesem Kapitel werden die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entstandenen Publikationen über die Eigenschaften organischer Halbleiter vorgestellt. Zunächst werden die Themengebiete beschrieben, die sich mit den Grundlagen des Transportes von Triplett-Anregungen in organischen Halbleitern befassen, um ein Verständnis zu bekommen, welche Faktoren für den Energietransfer eine Rolle spielen. Darüber lässt sich ermitteln, welche Materialien für eine bestimmte Anwendung am besten geeignet sind.

### 5.1 Triplett Energietransfer in konjugierten Polymeren

Der Triplett-Transport wurde exemplarisch anhand amorpher Filme zweier Serien von Poly(*p*-Phenylen) Materialien untersucht. Die erste Serie beinhaltet vier Polymere, in denen der Grad der energetischen Unordnung  $\sigma$  und damit die Breite der Zustandsdichte der Energieniveaus (*density of states*, DOS) systematisch variiert ist. Die Veränderung der Konjugationslänge und damit Variation der Breite der DOS wird dabei durch die Verlängerung des konjugierten Systems über chemische Fixierung der Phenylringe realisiert (Abbildung 26a).

Das Polymer MeLPPP mit der höchsten energetischen Ordnung hat die wenigsten Freiheitsgrade, DOOPPP die meisten, da jeder Phenylring um die verknüpfenden C-C-Einfachbindungen drehbar ist. Durch die Einschränkung der Torsionsfreiheitsgrade wird die DOS verringert, was in der Verschmälerung der Absorptions- und Emissionsspektren von MeLPPP relativ zu DOOPPP resultiert (Abbildung 26b). Im zweiten Materialsystem wurden das PF2/6 Polymer mit seiner dimeren und trimeren Form verglichen (Abbildung 26c).

Durch Franck-Condon-Analyse der Phosphoreszenzspektren der Materialien im amorphen Film bei verschiedenen Temperaturen lassen sich Parameter wie die Breite der DOS und die für den Transport der Triplettexzitonen benötigte Aktivierungsenergie ermitteln. Damit können Aussagen über den temperaturabhängigen Einfluss der energetischen Unordnung auf die Transportmechanismen von Triplettexzitonen und die Triplett-Triplett-Annihilation gemacht, sowie die spektrale Diffusion von Triplett- und Singulettexzitonen untersucht werden.



**Abbildung 26:** a) Chemische Strukturen der untersuchten Moleküle mit  $R=2\text{-ethylhexyl}$ ,  $R'=1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-n-C}_{10}\text{H}_{21}$  und  $R''=n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ . Auftragung der Absorption (durchgezogene Linie) bzw. Photolumineszenz (gepunktete Linie) in Abhängigkeit der Energie von b) DOOPPP (Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene)), PF2/6 (Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene]), PIF (Poly[6,6,12,12-tetra(2-ethylhexyl)-indenofluorene]) und MeLPPP (ladder-type poly(*p*-phenylene)) (von oben nach unten) bzw. des c) PF2/6 Dimers, Trimers bzw. Polymers. Die gestrichelten Linien zeigen die Ergebnisse der Franck-Condon-Analyse der Phosphoreszenzspektren. Die Absorptionsspektren wurden bei Raumtemperatur, die Photolumineszenzspektren bei 10K im amorphen Film aufgenommen.

### 5.1.1 Einfluss von molekularer Verzerrung und energetischer Unordnung auf den Transport von Triplettexzitonen

Triplettexzitonen spielen für Bauteile wie organische Leuchtdioden (OLEDs) eine immer bedeutendere Rolle, weshalb es wichtig ist die grundlegenden Mechanismen des Transfers dieser Anregungen besser zu verstehen. Für den Transport eines angeregten Zustands wird eine elektronische Kopplung zwischen den Zuständen sowie thermische Energie benötigt, um über Energiebarrieren zwischen Start- und Endposition zu gelangen, die durch energetische Unordnung verursacht werden. Weitere Energie ist für die notwendige Konfigurationsänderung des molekularen Rückgrats von Anfangs- und Endposition erforderlich.

Im Gegensatz zur Kopplung zwischen Singulett-Elektronen, bei denen die Wechselwirkung zwischen Dipolen dominiert (Förster-Transfer), wird die elektronische Kopplung für den Tripletttransfer über einen auf dem Überlapp von Orbitalen basierenden Austauschme-

chanismus beschrieben (Dexter-Transfer). Sowohl für Singulett- als auch Triplettexzitonen wurde die elektronische Kopplung schon eingehend untersucht.<sup>57, 59, 124, 125</sup> Dabei können neben Variationen der Konjugationslänge auch Schwankungen der Dielektrizitätskonstante der lokalen Umgebung eine Verbreiterung der Zustandsdichte (DOS) bewirken. Je nachdem wie hoch die Energieniveaus der angeregten Zustände in der DOS liegen, werden dann für den Transport des Triplettexzitons sowohl Auf- als auch Abwärtssprünge benötigt. Bisherige Arbeiten berücksichtigten nur den Effekt der energetischen Unordnung, nicht jedoch den polaronischen Effekt, bedingt durch molekulare Geometrieänderung.<sup>126-129</sup> Eine solche tritt auf, da ein Triplettzustand auf einem Molekül zu einer planarisierten Geometrie führt. Wandert das Triplettexziton, muss sowohl an der neuen Position, als auch an der vorherigen Stelle eine Änderung der Geometrie stattfinden, wofür eine Aktivierungsenergie  $E_a$  aufgebracht werden muss. Obwohl einige Autoren für den polaronischen Effekt von Anregungen eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie vermuten,<sup>65, 86, 130-132</sup> existierten bisher noch keine systematischen Studien dazu. Ziel war es deshalb eine bereits existierende Theorie, die auf dem Transport von Polaronen basiert, in Abhängigkeit der energetischen Unordnung für die Beschreibung des Transportes von Triplettexzitonen anzuwenden.

In der Arbeit von Sudha-Devi *et al.*<sup>3</sup> wurde anhand eines energetisch sehr geordneten Pt-Polymers experimentell gezeigt, dass die Triplettediffusion im amorphen Film durch das Holstein „*small polaron*“ Modell<sup>2</sup> beschrieben werden kann. Dieses eigentlich für die Beschreibung von Ladungstransport erstellte Modell kann hier verwendet werden, da sich der Tripletttransfermechanismus als korrelierter Austausch zweier Ladungen darstellen lässt. Wie schon von Emin gezeigt, muss dabei jedoch zwischen Hoch- und Tieftemperaturbereich, die durch die kritische Temperatur  $T_c$  abgetrennt sind, unterschieden werden.<sup>82-84</sup> Die Hochtemperaturgleichung beschreibt den Transfer von Ladungen als durch Phononen aktivierten Hüpfprozess und ist identisch zum sogenannten Marcus-Ausdruck.<sup>2, 3</sup> Auf Grund fehlender thermischer Aktivierungsenergie überwiegen bei tiefen Temperaturen Tunnelprozesse. Die zugehörige Tieftemperaturgleichung entspricht dem Miller-Abrahams Modell.

Basierend auf diesen Arbeiten entwickelte Fishchuk *et al.*<sup>2</sup> eine Theorie zur allgemeineren Beschreibung der Gleichungen für die verschiedenen Temperaturbereiche, in der auch die energetische Unordnung  $\sigma$  explizit integriert ist (siehe auch Abschnitt 2.7). Unter Verwendung der Theorie können die Aktivierungsenergie für den Tripletttransfer und die energetische Unordnung über die Triplettediffusionsraten aus den Lebenszeiten bestimmt werden. Zum Vergleich wurden diese Parameter auch über die Franck-Condon-Analyse (Abschnitt 4.1) der Phosphoreszenzspektren bei 10 K ermittelt.

Aus der Franck-Condon-Analyse wird die Schwingungsrelaxationsenergie  $E_{rel}$  über die Summe der Energien der einzelnen Moden  $E_{rel_i} = \hbar\omega_i S_i$  erhalten. Die Gesamtrelaxations-

energie  $E_{rel} = \sum_i \hbar \omega_i S_i$  ist mit der geometrischen Reorganisationsenergie  $\lambda = 2E_{rel}$  und damit auch mit der Aktivierungsenergie  $E_a = \lambda/4$  verknüpft. Die für beide Materialserien ermittelten Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet.

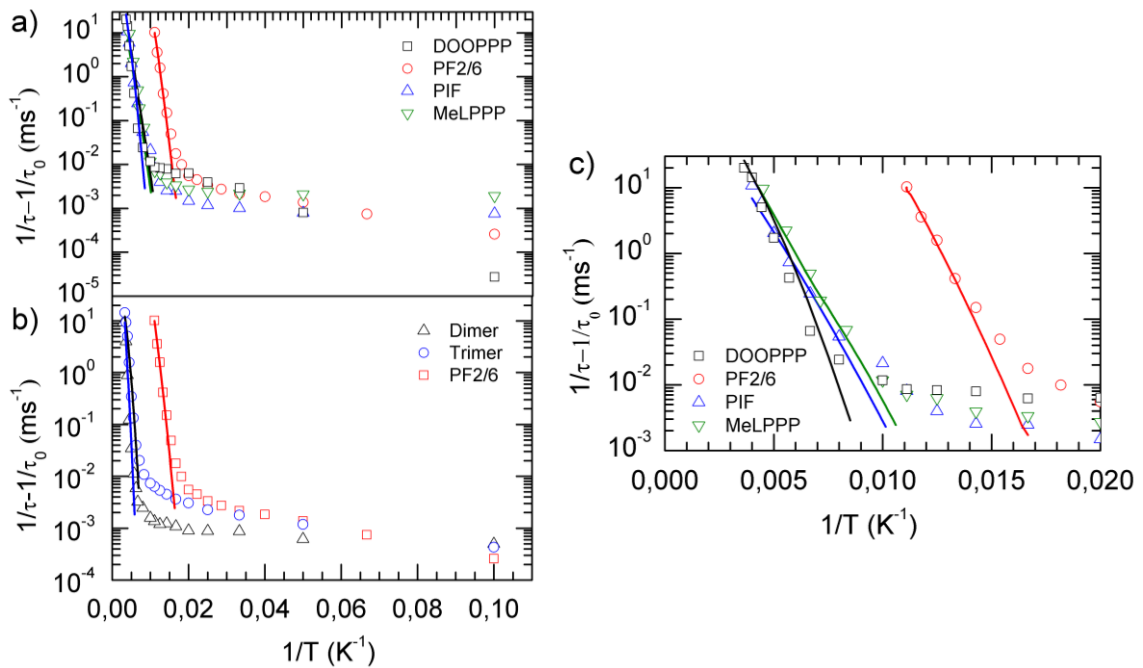
**Tabelle 1:** Auflistung der Unordnungsparameter  $\sigma$  und der Aktivierungsenergie  $E_a$  aus der Franck-Condon-Analyse der Phosphoreszenzspektren (gemessen bei 10 K) und aus dem Angleich der temperaturabhängigen Triplettbildungsdaten aus Abbildung 27. Die Beiträge der Unordnung  $\sigma^2/4k_B T$  zur effektiven Aktivierungsenergie  $E_{eff}$  sind für  $T = 300$  K aufgelistet, sowie der Huang-Rhys Parameter  $S$  und die elektronische Kopplung  $J$ , die bis auf einen konstanten Faktor  $C$  bestimmt ist.

	Aus Franck-Condon-Analyse			Aus Diffusionsdaten				
	$S$	$\sigma$ (meV)	$E_a$ (meV)	$\sigma$ (meV)	$E_a$ (meV)	$\sigma^2/4k_B T$ (meV)	$E_{eff}$ (meV)	$J \cdot C$ (meV)
<b>MeLPPP</b>	0,93	$29 \pm 5$	$65 \pm 4$	$36 \pm 8$	$74 \pm 8$	$13 \pm 6$	$87 \pm 10$	$27 \pm 6$
<b>PIF</b>	0,97	$43 \pm 6$	$67 \pm 4$	$38 \pm 8$	$79 \pm 8$	$14 \pm 6$	$93 \pm 10$	$24 \pm 5$
<b>PF2/6</b>	1,05	$39 \pm 4$	$78 \pm 5$	$40 \pm 9$	$80 \pm 8$	$15 \pm 7$	$96 \pm 11$	$19 \pm 3$
<b>DOOPPP</b>	1,13	$70 \pm 5$	$81 \pm 5$	$69 \pm 9$	$86 \pm 9$	$46 \pm 12$	$131 \pm 15$	$8 \pm 1$
<b>PF2/6</b>	1,05	$39 \pm 4$	$78 \pm 5$	$40 \pm 9$	$80 \pm 8$	$15 \pm 7$	$96 \pm 11$	$19 \pm 3$
<b>Trimer</b>	1,38	$36 \pm 3$	$101 \pm 7$	$31 \pm 10$	$118 \pm 9$	$9 \pm 6$	$127 \pm 11$	$4,5 \pm 0,5$
<b>Dimer</b>	1,62	$34 \pm 3$	$118 \pm 8$	$26 \pm 8$	$165 \pm 13$	$7 \pm 4$	$172 \pm 14$	$2,0 \pm 0,2$

In der Polymerreihe ist neben dem Anstieg von  $\sigma$  auf Grund zunehmender Torsionsmöglichkeiten zwischen den Phenylringen auch eine Zunahme der Aktivierungsenergie  $E_a$  von MeLPPP über PIF und PF2/6 bis DOOPPP beobachtbar. In der Oligomerreihe dagegen zeigt sich mit steigender Oligomerlänge und damit zunehmender energetischer Unordnung eine Verringerung der für Hüpfprozesse notwendigen Aktivierungsenergie. Der Anstieg der energetischen Unordnung ergibt sich durch die größere konformationelle Variation in den längeren Oligomeren, die Verringerung der Aktivierungsenergie aus der steigenden Delokalisation der Wellenfunktion des angeregten Zustandes.

Zur Bestimmung von  $\sigma$  und  $E_a$  aus den Triplettbildungsdaten  $k_D(T) = 1/\tau(T)$  wurden temperaturabhängige Lebenszeitmessungen  $\tau(T)$  durchgeführt. Ein Triplettexziton kann dabei entweder strahlend mit einer Rate  $k_r$  oder nichtstrahlend durch interne Konversion mit einer Rate  $k_{ic}$  relaxieren.  $k_r$  und  $k_{ic}$  wurden als temperaturunabhängig angenommen.<sup>29, 30, 133</sup> Weiterhin kann das Triplettexziton nichtstrahlend über Diffusion zu Quencherstellen mit einer temperaturabhängigen Rate  $k_D(T)$  oder über Triplett-Triplett-Annihilation zerfallen. Die Quenchrage wurde als schnell gegenüber dem Diffusionsprozess angenommen, so dass die Triplettquenchrage durch diese temperaturabhängige Triplettbildungsrate ( $k_D$ ) beschränkt ist. Die Triplettlebenszeit  $\tau$  ist daher eine Funktion der Temperatur und kann geschrieben werden als  $\tau(T) = [k_r + k_{ic} + ck_D(T)]^{-1}$  mit der Proportionalitätskonstante  $c$ , welche von der Konzentration der Triplettexzitonen und Quencher ab-

hängig ist. Unter der Annahme, dass bei 5 K keine Tripletttdiffusion mehr stattfindet, konnte  $k_D(T) = c[\tau(T)^{-1} - \tau_0(T)^{-1}]$  über  $\tau_0(T) = \tau(5 \text{ K})$  bestimmt werden.



**Abbildung 27:** Abhängigkeit der Triplett-Transferrate von der inversen Temperatur.<sup>134</sup> Aufgetragen sind die experimentell bestimmten Tripletttdiffusionsraten a) für die Serie an Poly(*p*-Phenyl) basierten Polymeren und b) für die PF2/6 Oligomere. Die Linien stellen Angleiche von Gleichung (17) an die Raten des Hochtemperaturastes dar, woraus  $E_a$  und  $\sigma$  bestimmt wurden. c) zeigt die Raten des Hochtemperaturbereiches der Polymere als kleineren Ausschnitt.

Die darüber erhaltenen temperaturabhängigen Raten der Materialien lassen sich in einen Tief- und einen Hochtemperaturbereich unterteilen (Abbildung 27). Im Tieftemperaturbereich ist die Tripletttdiffusion nur schwach temperaturabhängig, im Hochtemperaturbereich, wenn der Transport über thermisch aktivierte Hüpfprozesse stattfindet, hat die dafür notwendige Aktivierungsenergie einen großen Einfluss auf die Tripletttdiffusionsraten. Die Übergangstemperatur zwischen den Bereichen liegt bei etwa  $100 \pm 50 \text{ K}$  mit etwas höheren Temperaturen für die ungeordneteren Materialien. Aus einem Angleich an den Hochtemperaturast mittels Gleichung (17) können über das Modell von Fishchuk für den Triplettenergietransfer (Abschnitt 2.7) Werte für  $\sigma$  und  $E_a$ , sowie, bis auf einen konstanten Faktor  $C$ , die Kopplung  $J$  bestimmt werden (Tabelle 1, Abbildung 27).

Für die Polymere zeigen die über die beiden Methoden erhaltenen Werte für  $\sigma$  und  $E_a$  eine gute Übereinstimmung. Im Fall der Oligomere sind die Abweichungen auf Grund der ungenaueren Franck-Condon-Analysen größer. Es lässt sich jedoch feststellen, dass das Wechselspiel von aktivierten Energietransferprozessen und statischer Unordnung konsistent ist mit dem modifizierten Polaron-Modell von Fishchuk. Außerdem zeigt sich, dass Informa-

tionen über die geometrische Reorganisationsenergie durch Franck-Condon-Analyse von Phosphoreszenzspektren gewonnen werden können und damit spektroskopisch zugänglich sind.

Aus der Summe der relativen Beiträge der polaronischen Anteile und der Unordnungseffekte ergibt sich die effektive Aktivierungsenergie der Triplettedynamik:<sup>74</sup>

$$E_{eff} = E_a + E_\sigma \quad \text{mit } E_\sigma = \frac{\sigma^2}{4k_B T} \quad (29)$$

In Tabelle 1 ist die aus den Diffusionsdaten berechnete effektive Aktivierungsenergie bei 300 K aufgelistet. Aus dem Anteil der relativen Beiträge zu dieser Gesamtaktivierungsenergie lassen sich für das Materialdesign grundlegende Eigenschaften der Triplettedynamik ableiten. Für das PF2/6 Dimer und Trimer trägt bei Raumtemperatur die energetische Unordnung mit weniger als 10 % zur Gesamtaktivierungsenergie bei und ist deshalb vernachlässigbar. Im Vergleich dazu nimmt im PF2/6 Polymer der Einfluss der Aktivierungsenergie  $E_a$  deutlicher ab, als der von  $\sigma$  zunimmt, wodurch  $E_{eff}$  im Vergleich zu den Oligomeren verringert und damit die Triplettedynamik verbessert ist.

Innerhalb der Serie unterschiedlich stark geordneter Polymere wird der Transport hauptsächlich durch polaronische Effekte beeinflusst. Mit zunehmender Unordnung trägt jedoch vermehrt auch der Anteil von  $\sigma$  zur Gesamtaktivierungsenergie bei, so dass im ungeordneten Polymer DOOPPP  $E_{eff}$  am höchsten ist. Für Materialien, in denen der Transport von Triplettexzitonen, also der Energietransfer, von Bedeutung ist, sind danach die besser konjugierten Polymere die geeignetere Wahl.

Die effektive Tripletttransferrate  $W_e$  (Gleichung (17)) hängt nicht nur von  $E_{eff}$ , sondern auch von der Kopplung  $J$  ab. Die berechnete elektronische Kopplung des Tripletttransfers  $J$  steigt vom PF2/6 Dimer bis zum Polymer an (Tabelle 1), da der Wellenfunktionsüberlapp entlang der Polymerkette deutlich besser ist.  $J$  nimmt zudem von DOOPPP bis zum am höchsten geordneten Polymer MeLPPP zu. Auch hier erhöht sich die elektronische Kopplung auf Grund eines verbesserten Orbitalüberlapps, wodurch mit steigender Ordnung im Polymer für den Transport des Triplettexzitons weniger Gesamtaktivierungsenergie benötigt wird.

Flexible Moleküle und kurze Oligomere sind für OLEDs demnach besser geeignet, als gut konjugierte Polymere mit hohem Wellenfunktionsüberlapp, da die bei OLEDs unerwünschte Triplettediffusion hier deutlich verringert ist. Im Vergleich der Polymere untereinander sind immer noch die energetisch ungeordneteren die bessere Wahl. In Devices, die auf Triplett-*upconversion* beruhen, ist jedoch starke Triplettediffusion erwünscht, weshalb energetisch



geordnete Polymere mit gutem Wellenfunktionsüberlapp kurzen Oligomeren zu bevorzugen sind.<sup>135-141</sup>

Für den Temperaturbereich unterhalb der Übergangstemperatur  $T_C$  kann die Tripletttdiffusion nicht mehr als multiphononenaktivierter polaronischer Hüpfprozess angesehen werden. Der Transport muss eher als einzelphononenunterstützter Tunnelprozess zwischen Anfangs- und Endposition beschrieben werden (siehe auch Abschnitt 2.7). Der beobachtete qualitative Trend, dass mit zunehmender energetischer Unordnung auch die Abhängigkeit der Rate von der Temperatur zunimmt (Abbildung 27), passt mit der Vorhersage von Fishchuk zusammen.<sup>2</sup> Die Absolutwerte von  $\sigma$  sind jedoch im Vergleich zu den über Franck-Condon-Analyse bestimmten Werten zu gering. Der Grund ist, dass das verwendete Modell auf einem Quasigleichgewicht basiert. Dieses wird jedoch bei Temperaturen unterhalb von  $T_C$ , also im Bereich des Tunnelns, für Triplettexzitonen in ungeordneten Systemen nicht erreicht. Wie in Kapitel 5.1.3 noch gezeigt wird, spielt dabei die Frustration der spektralen Diffusion eine wichtige Rolle. Kinetisch frustrierte Exzitonen befinden sich bei einer Energie in der Zustandsdichte, die höher ist als das thermische Gleichgewicht. Dies ermöglicht es ihnen sich mit sehr geringer Aktivierungsenergie über eine große Anzahl von *Sites* zu bewegen, ohne in energetisch niedrige Zustände der DOS zu relaxieren. Deshalb sind die experimentell gemessenen Diffusionsraten höher als die, welche man für Exzitonen im thermischen Gleichgewicht erwarten würde. Für die Zukunft wäre es deshalb wichtig, ein Nichtgleichgewichtsmodell für den Tieftemperaturbereich zu entwickeln, welches diese Abweichungen ebenfalls berücksichtigt.

### 5.1.2 Triplett-Triplett-Annihilation in den Poly(*p*-Phenyl)-Derivaten

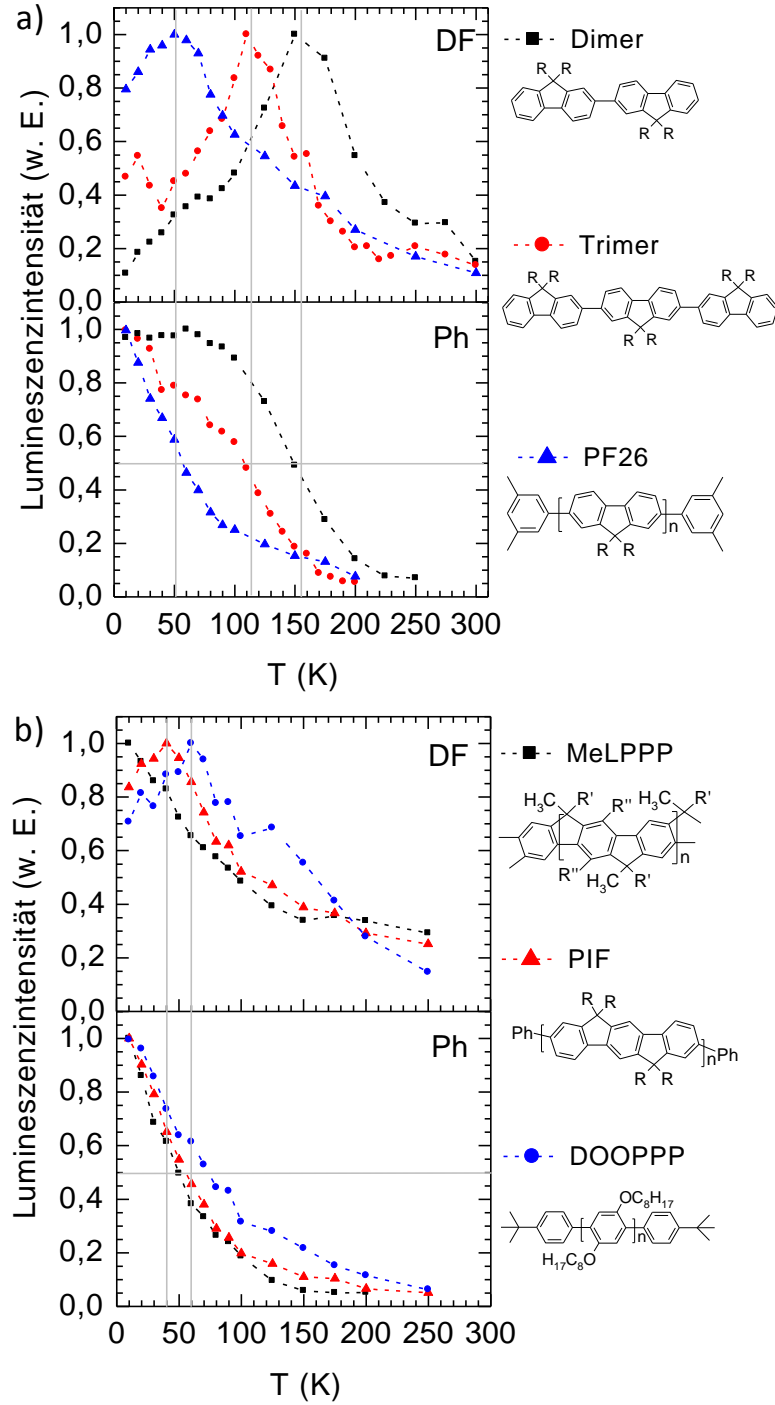
Experimentell konnte gezeigt werden, dass der Transport von Triplettexzitonen in Poly(*p*-Phenyl)-Derivaten durch polaronische Effekte und energetische Unordnung beeinflusst wird. Die Diffusion der Triplett-Zustände ist in Oligomeren darüber hinaus noch durch geringen Wellenfunktionsüberlapp und schwächere elektronische Kopplung herabgesetzt. In Polymeren findet dagegen auf Grund der stärkeren elektronischen Kopplung entlang der Kette und niedrigeren Aktivierungsenergie verstärkt Tripletttdiffusion statt. Je besser jedoch der Transport, desto eher kommt es zu einer Begegnung zweier Triplettanregungen. Treffen zwei Exzitonen mit antiparallelem Spin aufeinander, erzeugen sie einen Singulettzustand, wodurch einer der Triplett-Zustände gequencht wird. Für die Herstellung effizienter OLEDs ist es wichtig, dass Materialien verwendet werden, in denen diese bimolekulare Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) minimiert ist.<sup>142-147</sup> Für Anwendungen, die auf Fluoreszenz *up*-

*conversion* basieren, wie sie für Solarzellen vorgeschlagen wurden, spielt TTA hingegen eine wichtige Rolle.<sup>136, 139-141</sup>

Die Intensität der Phosphoreszenz wird durch extrinsische, nichtstrahlende Quenchprozesse der Triplettzustände mit einer Rate  $k_q$ , durch Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) mit einer Ratenkonstante  $\gamma$ , sowie einer intrinsischen strahlenden und einer nichtstrahlenden Zerfallsrate  $k_r$  und  $k_{nr}$  bestimmt. Quencher werden zum Beispiel extern zum Material hinzugefügt oder entstehen durch Oxidationsreaktionen im Material bzw. aufgrund seiner mangelhaften Polymerisation. Die verzögerte Fluoreszenz entsteht durch Annihilation von je zwei Triplettexzitonen. Wie die Phosphoreszenz ist sie temperaturaktiviert und wird durch die Diffusion der Triplettexzitonen bestimmt. Anhand der aus Abschnitt 5.1.1 bekannten zwei Serien von Poly(*p*-Phenyl)-Derivaten wurde der Einfluss der Temperatur auf die Phosphoreszenz bzw. verzögerte Fluoreszenz und damit die Quenchrate  $k_q$  und TTA-Ratenkonstante  $\gamma$  bestimmt.

In Abbildung 28a sind die durch Integration der Spektren bei verschiedenen Temperaturen erhaltene Veränderungen der Intensität der Phosphoreszenz ( $I_{ph}$ ) und verzögerten Fluoreszenz ( $I_{DF}$ ) des PF2/6 Dimers, Trimers und Polymers in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Mit steigender Temperatur nimmt die verzögerte Fluoreszenz zunächst zu, fällt jedoch nach Überschreiten einer bestimmten Temperatur  $T_{max}$  wieder ab. Im Gegensatz dazu nimmt die Phosphoreszenz kontinuierlich mit steigender Temperatur ab.  $T_{max}$ , bei der die verzögerte Fluoreszenz die höchste Intensität hat, entspricht dabei der Temperatur, bei der die Phosphoreszenzintensität auf die Hälfte des 10 K-Wertes gefallen ist. Die Temperatur am Maximum ist zudem abhängig von der Oligomerlänge, wobei es sich mit deren Zunahme zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Gleichzeitig wird auch das Verhältnis zwischen den Intensitäten bei  $T_{max}$  und 0 K ( $I_{DF}(T = T_{max})/I_{DF}(T = 0)$ ) verringert.

In Abbildung 28b sind analog dazu die Daten für die Polymerreihe gezeigt, bei der die energetische Unordnung und Konjugationslänge systematisch variiert wurde. Der Verlauf der temperaturabhängigen Intensitäten ist ähnlich dem der Oligomere. Die Phosphoreszenz fällt mit steigender Temperatur, während die verzögerte Fluoreszenz ein Maximum ausbildet. Die Temperatur  $T_{max}$  der verzögerten Fluoreszenz nimmt mit abnehmender Unordnung der Polymere von DOOPPP über PIF bis MeLPPP ebenfalls ab. Die Werte für  $T_{max}$  liegen dabei deutlich unterhalb derer der Oligomere. Außerdem verringert sich, wie schon bei den Oligomeren beobachtet, das Verhältnis  $I_{DF}(T = T_{max})/I_{DF}(T = 0)$  innerhalb der Serie mit fallender energetischer Unordnung. Um die Prozesse zu verstehen, die zur Ausbildung des Maximum  $T_{max}$  in der Fluoreszenz führen, wurden die Ratengleichungen der Phosphoreszenz und verzögerten Fluoreszenz näher analysiert (siehe Teilarbeit in Abschnitt 8.3 für die Herleitungen der entsprechenden Formeln).



**Abbildung 28:** Auftragung der integrierten Intensitäten der verzögerten Fluoreszenz (oben) und Phosphoreszenz (unten) als Funktion der Temperatur für (a) des PF2/6 Polymers, Trimers und Dimers und (b) der Polymere MeLPPP, PIF und DOOPPP. Die Intensitäten wurden jeweils durch Integration der Spektren bei der entsprechenden Temperatur erhalten.

Nach der aufgestellten Theorie ist die verzögerte Fluoreszenz dann maximal, wenn die Quenchrage  $k_q$  gleich der intrinsischen Abklingrate aus strahlender und nichtstrahlender Zerfallsrate ist:

$$k_q(T = T_{max}) = k_r + k_{nr} \quad (30)$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass nur  $k_q$  und  $\gamma$  temperaturabhängig sind und in gleicher Weise von der Aktivierungsenergie  $E_a$  abhängen. Sie sollten deshalb proportional zueinander sein. Um dies zu überprüfen wurden sowohl die Quenchrate als auch die bimolekulare Rekombinationsrate aus den experimentellen Daten berechnet.

Die Quenchrate  $k_q$  kann, wie in Abschnitt 8.3 hergeleitet, über die Phosphoreszenzintensität  $I_{ph}(T)$  bestimmt werden. Mit der Triplettbildungsrate  $G$  des *intersystem crossing* und der strahlenden Zerfallsrate  $k_r$  ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$k_q(T) = k_r G \left( \frac{1}{I_{ph}(T)} - \frac{1}{I_{ph0}} \right) \quad (31)$$

Die Quenchrate ergibt sich außerdem aus der Differenz der Kehrwerte der Triplettlebenszeiten mit und ohne Berücksichtigung von Quenchprozessen ( $\tau(T)^{-1}$  bzw.  $\tau_0^{-1}$ ), da gilt:

$$k_q(T) \propto \frac{1}{\tau(T)} - \frac{1}{\tau_0} \quad (32)$$

mit  $\tau = (k_r + k_{nr} + k_q)^{-1}$  und  $\tau_0 = (k_r + k_{nr})^{-1}$ . Die entsprechenden Differenzen der Triplettlebenszeiten der verschiedenen Materialien wurden, wie unter Abschnitt 5.1.1 beschrieben, ermittelt.

Die bimolekulare Rekombinationsratenkonstante  $\gamma$  kann anhand der messbaren Phosphoreszenzintensität  $I_{ph}$  und der verzögerten Fluoreszenzintensität  $I_{DF}$  berechnet werden (siehe Teilarbeit in Abschnitt 8.3):

$$\gamma(T) = \frac{k_r^2 I_{DF}(T)}{c I_{ph}^2(T)} \quad (33)$$

wobei die Konstante  $c$  das Produkt aus dem Anteil der Triplett-Triplett-Begegnungen und der Ratenkonstante für den strahlenden Singulettzerfall ist.

In Abbildung 29 sind für die beiden Materialserien die Werte für  $k_q$  und die Ratenkonstanten  $\gamma$  der bimolekularen Triplett-Triplett-Annihilation als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. Der Verlauf der Daten zeigt, dass beide Raten in jedem der Materialien proportional zueinander verlaufen und temperaturaktiviert sind, da sie mit zunehmender Temperatur ansteigen.

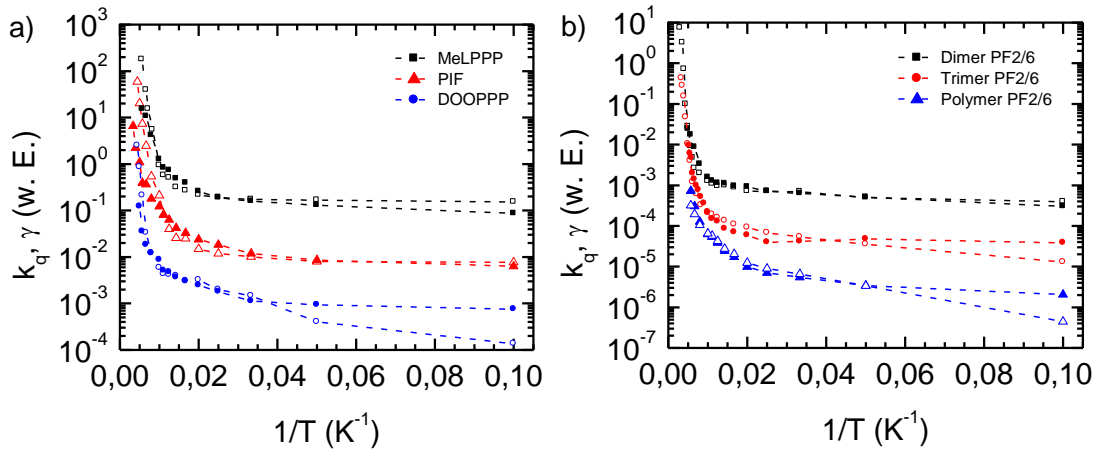


Abbildung 29: Gezeigt sind die Quenchraten der Triplettexzitonen  $k_q$  bestimmt nach Gleichung (32) (offene Symbole) und die Ratenkonstanten für die bimolekulare Triplett-Triplett-Annihilation  $\gamma$ , bestimmt nach Gleichung (33) (gefüllte Symbole) als Arrhenius-Auftragung a) für die Polymerreihe und b) für das PF2/6 Dimer, Trimer und Polymer. Für das PF2/6 Polymer wurde  $k_q$  auf Grund fehlender Daten nach Gleichung (31) über die Phosphoreszenzintensitäten bestimmt.

Wenn  $\gamma$  und  $k_q$  die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen, scheint es zunächst verwunderlich, dass die verzögerte Fluoreszenz ein Maximum ausbildet. Die Intensität  $I_{DF}$  ergibt sich aus dem Produkt der bimolekularen Zerfallskonstante  $\gamma$  und der Triplettkonzentration  $[T]$ , wobei  $I_{DF}$  proportional zu  $\gamma[T]^2$  ist. In dem hier betrachteten Intensitätsbereich niedriger Anregungsdichte ist die Triplettkonzentration  $[T]$  gering, so dass gilt  $\gamma[T] \ll k_r + k_{nr} + k_q$ . Die Konzentration an Triplettzuständen ergibt sich dabei zu  $[T] = \frac{G}{k_r + k_{nr} + k_q}$  mit  $G$  als Triplettbildungsrate. Das heißt, selbst bei großer bimolekularer Zerfallsratenkonstante  $\gamma$  ist die Konzentration  $[T]$  so niedrig, dass hauptsächlich die anderen Prozesse stattfinden ( $k_r + k_{nr} + k_q$ ). Die Phosphoreszenzintensität  $I_{ph} = k_r[T]$  ist nur über die in der Triplettkonzentration enthaltene Quenchrate von der Temperatur abhängig und fällt deshalb monoton mit deren Anstieg.

Im niedrigen Temperaturbereich ist die temperaturabhängige Quenchrate  $k_q$  klein im Vergleich zu der strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsrate ( $k_q \ll k_r + k_{nr}$ ). Da auch  $G$  in diesem Bereich temperaturunabhängig ist, ist die Triplettkonzentration  $[T]$  in diesem Temperaturbereich konstant. Da  $\gamma$  ebenfalls temperaturaktiviert ist, ist bei Temperaturen um 0 K kaum verzögerte Fluoreszenz beobachtbar.

Mit zunehmender Temperatur steigt jedoch sowohl  $\gamma$  als auch  $k_q$  exponentiell mit der gleichen Abhängigkeit  $\exp(-\frac{E_a}{kT})$  an. Da die Ratenkonstante für bimolekulare Annihilation  $\gamma_0$  bei 0 K größer ist als die entsprechende Quenchrate  $k_{q0}$ , nimmt die Intensität der verzögerten Fluoreszenz zunächst mit steigender Temperatur zu. Sie hängt nur linear von der Annihilationskonstante  $\gamma$ , jedoch invers quadratisch von der Rate der Quenchprozesse  $k_q$  ab

( $I_{DF} = \frac{c\gamma G^2}{(k_r + k_{nr} + k_q)^2}$ ). Bei Temperaturen oberhalb von  $T_{max}$ , wenn  $k_q \gg k_r + k_{nr}$ , übersteigt  $k_q$  die bimolekulare Annihilationskonstante, so dass die Quenchprozesse gegenüber  $\gamma$  dominieren und  $I_{DF}$  abnimmt. Ohne Quenchprozesse würde also die verzögerte Fluoreszenz kontinuierlich mit der Temperatur zunehmen.

Die Position des Maximums der verzögerten Fluoreszenz entspricht der Temperatur, bei der das Triplettquenchen gleich dem intrinsischen Triplettabfall ist. Aus Abbildung 28 wird ersichtlich, dass dieses sich mit steigender Oligomerlänge bzw. Abnahme der energetischen Unordnung der Polymere zu geringeren Temperaturen verschiebt. Die Triplettquenchrage (Triplettlöschrage) kann als Produkt aus Triplettdiffusionsrate  $k_t$  und effektiver Konzentration von Quenchern  $c_q$  beschrieben werden ( $k_q = k_t c_q$ ). Die effektive Konzentration  $c_q$  der Quencher ist gegeben durch die Anzahl von Quenchstellen pro Volumen, multipliziert mit dem Interaktionsradius, über den sie ein Triplett quenchen können. Eine Quenchreaktion erfordert einen Wellenfunktionsüberlapp, weshalb der Interaktionsradius einer *Quenchsite* in einem Polymer mit ausgedehnten konjugierten Chromophoren größer ist als derjenige eines kurzen Oligomers. In zwei Polymeren mit unterschiedlicher Konjugationslänge kann daher dieselbe Anzahl an Defektstellen zu voneinander verschiedenen, effektiven Quencherkonzentrationen führen.

$T_{max}$  entspricht der Temperatur, die notwendig ist, damit die Aktivierungsenergie für den Triplettdiffusionsprozess überwunden werden kann. Besitzt ein Material eine große effektive Konzentration an Quenchern, ist die Bedingung für das Maximum in der verzögerten Fluoreszenz ( $k_t c_q = k_r + k_{nr}$ ) schon bei einer niedrigen Triplettdiffusionsrate erfüllt. Für ein Material mit einer gegebenen Triplettdiffusionsrate wird sich umgekehrt  $T_{max}$  mit ansteigender effektiver Quencherkonzentration verringern. Dies erklärt, warum das Maximum der verzögerten Fluoreszenz der Polymere im Vergleich zu dem der Oligomere zu niedrigeren Werten verschoben ist. In Oligomeren ist die effektive Konzentration an Quenchpositionen kleiner als in Polymeren und außerdem liegen weniger Defekte vor. Weitere Gründe für die Verschiebung sind die elektronische Kopplung, welche für die Triplett-diffusion zwischen Oligomeren klein ist, sowie die hohe thermische Aktivierungsenergie, welche für die notwendige geometrische Reorganisation benötigt wird. In den Oligomeren findet Triplett-diffusion hauptsächlich über Hüpfprozesse statt, wofür eine elektronische Kopplung durch den Raum benötigt wird. Hier dominiert folglich der Einfluss der geometrischen Reorganisationsenergie und die Beiträge der energetischen Unordnung zur Aktivierungsenergie sind vernachlässigbar. Neben der hohen Reinheit der Oligomere führt deshalb auch die vergleichsweise schlechte Triplett-diffusionsrate zu einer Verschiebung des Maximums der verzögerten Fluoreszenz zu höheren Werten. Innerhalb der Oligomerserie kann von einer ähnlichen effektiven Quencherkonzentration ausgegangen werden. Die Verringe-

von  $T_{max}$  ist damit hauptsächlich auf den Anstieg der Triplettbildungsrate zurückzuführen. Dies ist konsistent mit der Verringerung der Aktivierungsenergie für Triplettbildung auf Grund der Reduzierung der geometrischen Reorganisationsenergie (Abschnitt 5.1.1).

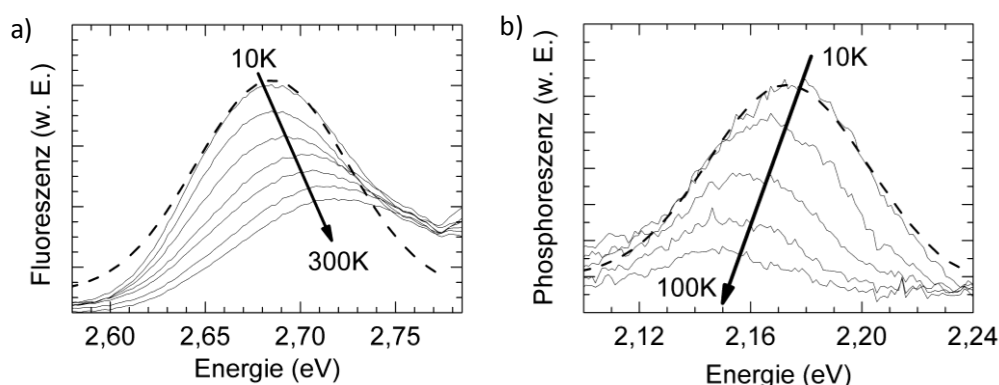
Für die Polymerreihe zeigt sich dagegen, dass die Triplettbildung mit Verringerung der energetischen Unordnung ansteigt. Dies ist auf eine verbesserte elektronische Kopplung entlang der Kette und die Verringerung der benötigten Aktivierungsenergie zurückzuführen. Zudem wird durch die Vergrößerung der Konjugationslänge der Interaktionsbereich für die Quencher erhöht. Das Maximum in der verzögerten Fluoreszenz tritt bei den Materialien jedoch nur auf, wenn Quenchprozesse auftreten, deren Rate kleiner ist als die Summe aus strahlenden und nichtstrahlenden Zerfallsraten ( $0 < k_q < (k_r + k_{nr})$ ). Für das energetisch hoch geordnete MeLPPP übersteigt jedoch die Quenchraten bereits bei sehr geringer Temperatur die Summe der intrinsischen Zerfallsraten. Die verzögerte Fluoreszenz fällt daher mit steigender Temperatur kontinuierlich ab.

Die Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass für Anwendungen, die auf Triplett-*upconversion* basieren,<sup>136, 139-141</sup> besonders gut Materialien mit hoher TTA-Konstante  $\gamma$  und niedriger Quenchraten  $k_q$  geeignet sind. Dies kann nur mit einer möglichst geringen Konzentration effektiver Quencher erreicht werden, die sich aus dem Produkt der Quencherdichte und dem Interaktionsradius ergibt. Da für Polymere beide Faktoren größer sind, sind diese weniger geeignet als gut gereinigte Oligomere. Die notwendige Triplettbildung kann durch Versteifung des Rückgrates der Moleküle (Abstimmung der Aktivierungsenergie) und sperrigere Seitenketten (Modifizierung der intermolekularen, elektronischen Kopplung) erreicht werden. Im Gegensatz dazu werden für Anwendungen wie OLEDs eher Oligomere mit einer hohen Zahl an Freiheitsgraden benötigt, um TTA-Prozesse zu minimieren.<sup>132, 133, 135-137, 142</sup>

### 5.1.3 Einfluss der Unordnung auf die spektrale Diffusion von Triplett- und Singulettexzitonen

Bei der Analyse der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren der Materialreihen von Poly(*p*-Phenylen) und eines zusätzlich untersuchten Platin-Polymers in Abhängigkeit der Temperatur zeigte sich, dass es sowohl bei der Fluoreszenz als auch der Phosphoreszenz zu einer Verschiebung des Maximums relativ zur 0-0 Position der Absorption mit fallender Temperatur kommt. Die starke Abhängigkeit des Tripletttransfers von der energetischen Unordnung spiegelt sich also auch in der spektralen Diffusion wieder (Abschnitt 5.1.1). Für alle hier untersuchten Materialien zeigt der temperaturabhängige *Stokes Shift* zwischen Absorption und Fluoreszenz eine kontinuierliche bathochrome Verschiebung zu niedriger Energie mit sinkender Temperatur (Teilarbeit C (Spektrale Diffusion)). Die Phosphoreszenz-

spektren von MeLPPP und des Pt-Polymers, den beiden energetisch geordnetsten Materialien, sind ebenfalls zu höheren Wellenlängen verschoben. Für die restlichen ungeordneten Polymere und das PF2/6 Trimer ist dagegen mit sinkender Temperatur eine hypsochrome Verschiebung zu höheren Energien zu beobachten. Dies ist am Beispiel von PIF in Abbildung 30 exemplarisch gezeigt. Ein solcher Effekt wurde bisher nur in Benzophenonglas beschrieben<sup>126</sup> bzw. theoretisch für den Tieftemperaturgrenzfall  $T \rightarrow 0$  untersucht.<sup>129</sup>



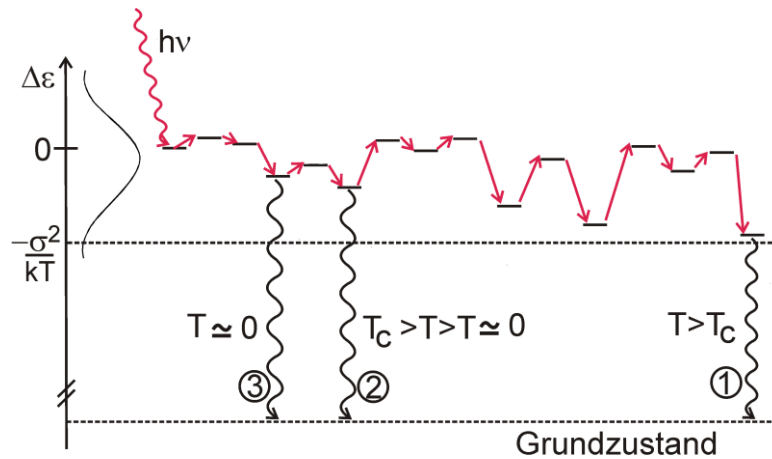
**Abbildung 30:** a) Ausschnitt der Fluoreszenzspektren von PIF für Temperaturen bei 10 K und von 50 K bis 300 K in 50 K-Schritten. b) Ausschnitt der Phosphoreszenzspektren von PIF für Temperaturen bei 10 K und von 40 K bis 100 K in 20 K-Schritten. Gezeigt ist jeweils auch die durch Franck-Condon-Analyse des Spektrums bei 10 K erhaltene Gaußkurve. Die Verzögerungszeit der Messungen zum Laserpuls betrug 500 ns.

Normalerweise ist auf Grund von spektraler Diffusion sowohl für Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz eine bathochrome Verschiebung zu niedrigerer Energie beobachtbar. Diese Verschiebung ist gut verstanden und dokumentiert.<sup>128</sup> Angeregte Zustände diffundieren während ihrer Lebenszeit innerhalb eines amorphen Films eines organischen Halbleiters über eine Anzahl an Molekülen mit einer statistisch verbreiterten Energieverteilung. Die dafür notwendigen Hüpfprozesse finden in einer energetischen Abwärtsrichtung statt oder thermisch aktiviert aufwärts zu höheren Energieniveaus (Abbildung 31).

Im thermischen Gleichgewicht wird die Besetzung der Zustände durch die Boltzmann Statistik bestimmt, woraus sich für die Anregung von Exzitonen eine temperaturabhängige Gleichgewichtsenergie  $\Delta\varepsilon = -\frac{\sigma^2}{kT}$  ergibt. Bei einer zufälligen Energie der Gaußschen Zustandsdichte erzeugte Anregungen relaxieren durch den Transport zu benachbarten Stellen niedrigerer Energie, bis ein Gleichgewicht von Aufwärts- und Abwärtssprüngen bei der Gleichgewichtsenergie erreicht ist.<sup>77</sup> Je größer die Temperatur, desto höher liegt auch das Gleichgewicht, so dass mit abnehmender Temperatur eine Rotverschiebung der Emissionsspektren beobachtet wird. Unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  reicht jedoch die Lebenszeit des Exzitons nicht mehr aus, um das Gleichgewicht zu erreichen. Der Prozess ist ausgefroren (frustriert), was sich in einer hypsochromen Verschiebung der Spektren in die-

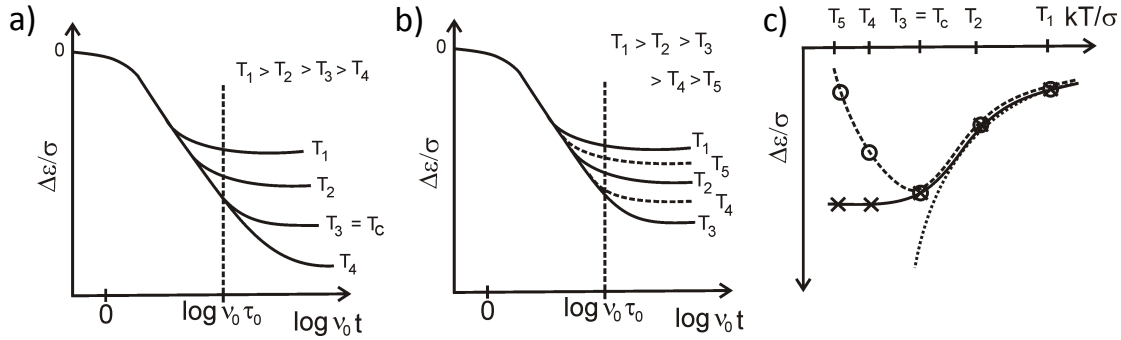


sem Bereich widerspiegelt. In diesem Fall müsste das Exziton einen Umweg über höhere Energien machen, um ein niedrigeres Niveau zu erreichen. Die thermische Aktivierung reicht jedoch nicht aus, weshalb die Anregung aus einem Niveau höherer Energie in den Grundzustand relaxiert (Fall 2 in Abbildung 31). Mit fallender Temperatur findet dieser Prozess bei immer höherer Energie statt (Fall 3 in Abbildung 31) und führt zu der beobachteten hypsochromen Verschiebung.



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung des Auftretens von spektraler Diffusion bei verschiedenen Temperaturen. Ein Exziton wird bei einer zufälligen Energie innerhalb einer Gaußverteilung (DOS) erzeugt. Bei  $T > T_c$  können durch thermisch aktivierte Sprünge lokale Minima überwunden und das Gleichgewicht erreicht werden (1). Bei  $T_c > T > T \approx 0$  emittiert das Exziton bevor es das Gleichgewicht erreicht hat (2). Im Grenzfall  $T \approx 0$  ist die thermische Aktivierung komplett ausgefroren und ein Umweg über energetisch höhere Zustände blockiert (3).

Die Relaxation der Exzitonen in der DOS ist für verschiedene Temperaturen schematisch dargestellt. Das Gleichgewicht wird nach einer charakteristischen, materialabhängigen Zeitspanne erreicht, welche sich mit abnehmender Temperatur vergrößert (Abbildung 32a). Bei hohen Temperaturen kann das Exziton das Gleichgewicht erreichen. Unterhalb der kritischen Temperatur von  $T_c$  ist die Relaxation durch die Lebenszeit des Exzitons begrenzt. Die normierte Energie  $\Delta\epsilon(T)/\sigma(T)$  wird dann für  $T < T_c$  temperaturunabhängig. Dies ist in einer Auftragung von  $\Delta\epsilon/\sigma$  als Funktion von  $kT/\sigma$  in Abbildung 32a/c dargestellt. Der zweite Prozess, der bei tiefen Temperaturen eine Rolle spielen kann, ist die bereits genannte Frustration des Relaxationsprozesses. Mit sinkender Temperatur verschiebt sich das Phosphoreszenzspektrum demnach erst zu niedrigerer Energie in den roten Spektralbereich (bathochrom) und dann aufgrund des Ausfrierens hypsochrom wieder zurück zu höherer Energie (Abbildung 31 und Abbildung 32b/c).<sup>148, 149</sup>

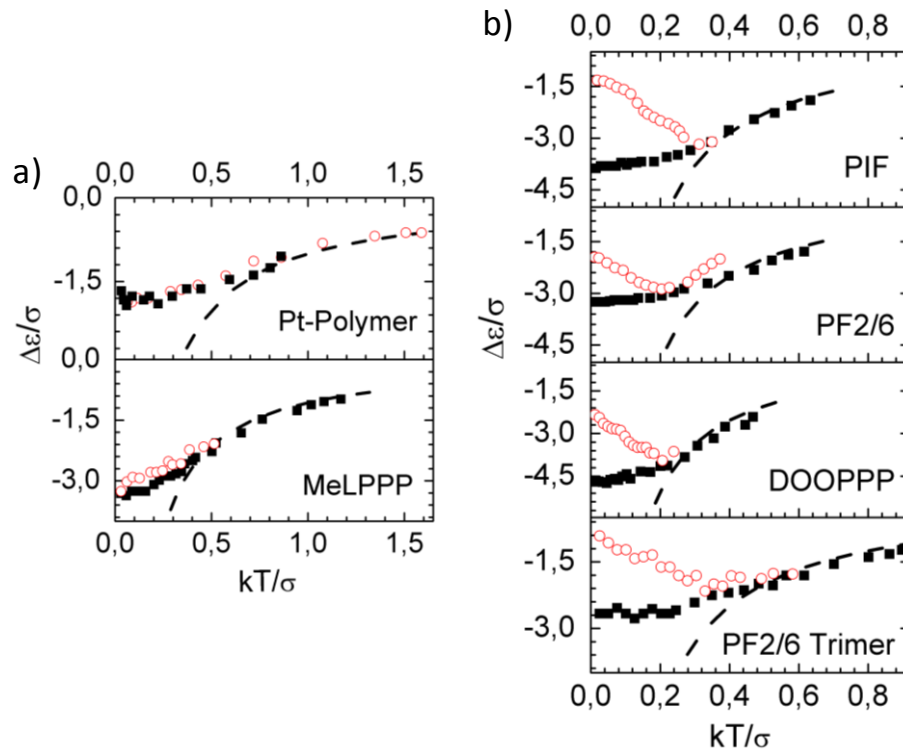


**Abbildung 32:** Schematische Auftragung von  $\Delta\epsilon/\sigma$  gegen  $v_0 t$  für Anregungen mit Hüpfrate  $v_0$  und endlicher Lebenszeit  $\tau_0$ . Gezeigt ist die Temperaturabhängigkeit für  $\Delta\epsilon/\sigma(T)$  von Triplettediffusion (a) ohne Frustration und (b) mit Frustration. Nach der Exzitonlebenszeit  $\tau_0$  ist die Relaxation der Exzitonen beendet. Für  $T < T_c$  ist  $\Delta\epsilon/\sigma$  konstant, da nicht genügend thermische Energie für weitere Relaxationsprozesse zur Verfügung steht. Mit Frustration steigt  $\Delta\epsilon/\sigma$  jedoch mit fallender Temperatur unterhalb von  $T_c$  wieder an. (c) Die Abhängigkeit von  $\Delta\epsilon/\sigma$  versus  $kT/\sigma$  ist in Abwesenheit von Frustration (durchgezogene Linie mit Kreuzen) gezeigt. Die normierte mittlere Energie  $\Delta\epsilon/\sigma$  wird dann für  $T < T_c$  temperaturunabhängig. Mit Frustration gibt es eine Temperaturabhängigkeit für  $T < T_c$  (gestrichelte Linie mit Kreisen). Die gepunktete Kurve zeigt die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit  $\Delta\epsilon/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$ .<sup>77, 150</sup>

Die verschiedenen Eigenschaften der Singulett- und Triplettexzitonen führen zu einem unterschiedlichen Verhalten des temperaturabhängigen *Stokes Shift* zwischen Absorption und Phosphoreszenz bzw. Fluoreszenz in Abhängigkeit der energetischen Unordnung (Abbildung 33). Zur exakten Bestimmung der energetischen Positionen wurden Franck-Condon-Analysen der Spektren der Materialien durchgeführt (gestrichelte Kurve in Abbildung 30).

Wie bereits erwähnt führt die spektrale Diffusion der Singulettexzitonen für alle Materialien zu einer bathochromen Verschiebung der Fluoreszenzspektren mit fallender Temperatur. Die Übereinstimmung von spektroskopisch ermittelter Verschiebung und dem theoretischen Verlauf von  $-\frac{\sigma}{kT}$  bei moderaten Temperaturen zwischen 150 K und 300 K ( $\frac{kT}{\sigma} < 0,2-0,5$ ) ist sehr gut (Abbildung 33). Der theoretische Verlauf beschreibt das Erreichen des Quasigleichgewichts in der Zustandsdichte bei unendlich langer Lebenszeit. Bei niedrigeren Temperaturen folgt die Verschiebung  $\Delta\epsilon/\sigma(T)$  nicht mehr  $-\frac{\sigma}{kT}$ , sondern es tritt eine Sättigung ein und  $\Delta\epsilon/\sigma$  wird temperaturunabhängig. Dies deutet darauf hin, dass die Exzitonen intrinsisch zerfallen, bevor sie das Quasigleichgewicht in der DOS erreichen. Die Sättigungswerte von  $\Delta\epsilon/\sigma$  zwischen -3 und -4 für PF2/6, MeLPPP, PIF, DOOPPP und das PF2/6 Trimer bei niedrigen Temperaturen führen zu einer kritischen Konzentration von Akzeptoren (Energieniveaus), unterhalb welcher der Energietransfer von Singulettexzitonen blockiert ist, da deren Lebenszeit nicht mehr ausreicht, um tiefer relaxieren zu können. Der Sättigungswert von  $\Delta\epsilon/\sigma$  ist für das Pt-Polymer mit ungefähr -1,5 am geringsten. Grund dafür ist wahr-

scheinlich die kurze Lebenszeit des Singulettzustandes, da in diesem Polymer die Interkombination zum Triplettexziton sehr effizient ist.



**Abbildung 33:** Energiedifferenz  $\Delta\epsilon$  zwischen dem Zentrum der DOS und dem Zentrum der  $S_1-S_0$  0-0 Fluoreszenz Bande (schwarze gefüllte Quadrate) oder dem Zentrum der  $T_1-S_0$  0-0 Phosphoreszenz Bande (rote offene Kreise) normiert auf  $\sigma$  versus  $kT/\sigma$ . (a) Für das energetisch geordnetere Pt-Polymer und MeLPPP und (b) für die ungeordneten Materialien PIF, PF2/6, DOOPPP und das PF2/6 Trimer. Die gestrichelte Kurve ist die theoretische vorhergesagte  $\Delta\epsilon/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$  Abhängigkeit.<sup>77</sup>

Außer für MeLPPP und das Pt-Polymer unterscheidet sich die temperaturabhängige Verschiebung der Phosphoreszenzspektren von denen der Fluoreszenz. Auf Grund von Triplettlöschprozessen bei höheren Temperaturen konnten die Phosphoreszenzspektren nur bis 100 K bei PF2/6 bzw. 200 K bei den anderen Materialien ausgewertet werden. Während die Triplettexzitonen in den zwei geordnetsten Materialien MeLPPP und Pt-Polymer das gleiche Verhalten zeigen wie die Singulettexzitonen, ergibt sich bei allen anderen Materialien ein Minimum für  $\Delta\epsilon/\sigma$  bei  $\frac{kT}{\sigma} \sim 0,2 - 0,3$ . Bei noch tieferen Temperaturen steigt  $\Delta\epsilon/\sigma$  wieder an, was auf frustrierte spektrale Diffusion zurückzuführen ist.

Die Ursache der Frustration ist die Notwendigkeit einer Aktivierungsenergie, um eine weit entfernte Stelle niedrigerer Energie über höher gelegene Energiezustände zu erreichen. Daraus folgt, dass das Auftreten von Frustration mit dem Abstand verknüpft ist, über den die Kopplung zwischen den Zuständen stattfindet. Singulettzustände diffundieren hauptsächlich über Dipol-Dipol-Kopplung (Förster Transfer). Die  $R^{-6}$  Abhängigkeit erlaubt

Transfer zwischen *Sites* über relativ große Abstände von einigen Nanometern. Innerhalb des Försterradius ist die Existenz einer Stelle mit niedrigerer Energie wahrscheinlich, so dass Energielaxation über Diffusion stattfinden kann, ohne dass Aktivierungsenergie für eine große Anzahl an Sprüngen benötigt wird.

Im Gegensatz dazu ist für den Triplettransfer ein Orbitalüberlapp notwendig. Für die Relaxation in der DOS wird daher entweder ein niederenergetischer nächster Nachbar oder alternativ eine Phononen-Mode benötigt, welche thermische Aktivierung zu energetisch höher liegenden Nachbar-Positionen ermöglicht. Diese kurze Reichweite der Kopplung ist für die frustrierte spektrale Diffusion, wie sie bei PIF, PF2/6, DOOPPP Polymer und dem PF2/6 Trimer zu sehen war, verantwortlich. Die zwei Polymere MeLPPP und Pt-Polymer, bei welchen keine frustrierte spektrale Diffusion auftritt, haben eine geringe energetische Unordnung. Dies bedeutet, dass das Exziton über eine große effektive Konjugationslänge ausgedehnt bzw. sich in diesem Bereich ohne notwendige Hüpfprozesse bewegen kann. Es kann deshalb eine größere Anzahl an Nachbarketten erreichen, welche als Zielstellen für nichtaktivierten Tripletexzitontransfer fungieren können. Ähnlich verhält es sich auch bei Singulettexziton, bei denen nur eine bathochrome Verschiebung der Spektren mit abnehmender Temperatur zu beobachten ist. Ihre charakteristische, weitreichende Wechselwirkung ist verantwortlich für das Fehlen von Frustration.

Die experimentellen Daten können noch nicht mit einem Modell verglichen werden, da es noch keine berechnete Temperaturabhängigkeit der frustrierten spektralen Diffusion gibt. Es ist lediglich möglich, die  $\Delta\epsilon/\sigma$  Werte im Grenzfall  $T \rightarrow 0$  mit Vorhersagen von Movaghar *et al.* zu vergleichen.<sup>129</sup> Nach dieser Arbeit folgt  $\Delta\epsilon/\sigma$  mit realistischer Wahl an Parametern ( $\sigma \approx 35\text{-}45$  meV,  $T = 10$  K) ungefähr dem Wert -2, was mit den experimentellen Daten konsistent ist. Für die Zukunft wäre es deshalb interessant eine Theorie zu entwerfen bzw. die vorhandenen weiterzuentwickeln, um die Frustration in der spektralen Diffusion mathematisch beschreiben zu können. Ein erster Anfang können dabei Monte-Carlo-Simulationen sein, mit deren Hilfe eine allgemeine, phänomenologische Beschreibung für die Triplettdiffusion über einen großen Temperaturbereich aufgestellt werden könnte.

#### 5.1.4 Dynamik von Tripletexzitondiffusion untersucht mit Monte-Carlo-Simulationen

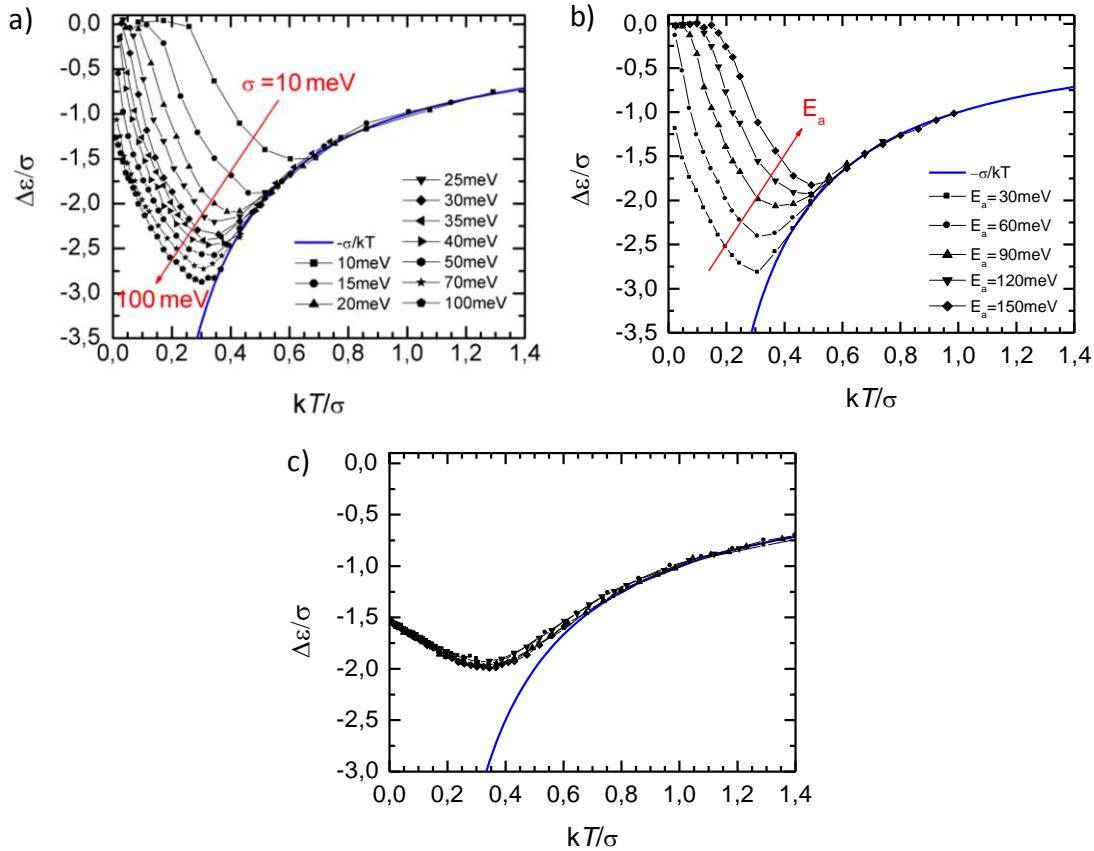
Die bisher gezeigten Daten der Serie an Poly(*p*-Phenylen) Polymeren und Oligomeren haben den Einfluss verschiedener Parameter auf die Triplettdiffusion gezeigt. So wurde die beobachtete hypsochrome Verschiebung der Phosphoreszenzspektren mit sinkender Temperatur dem Ausfrieren der spektralen Diffusion zugeordnet. Die Triplettdiffusion findet demnach in bestimmten Fällen außerhalb des thermischen Gleichgewichts statt (Abschnitt

5.1.3). Die temperaturabhängige Triplettquenchrage  $k_q$  wurde über die Verringerung der Phosphoreszenzlebenszeit  $\tau$  bestimmt (Abschnitt 5.1.1 und 5.1.2). Da diese Abnahme durch Diffusion der Triplettexzitonen zu Quenchstellen verursacht wird, ist dies ein Maß dafür, wie sich die Triplett\_diffusionsrate  $k_t$  mit der Temperatur ändert ( $k_q = c_q k_t$ , mit  $c_q$  als relativer Konzentration der Quenchstellen). Die Verringerung der Lebenszeit ist dabei proportional zum Triplett\_diffusionskoeffizient  $D$ . Die Messungen zeigen, dass  $D(T)$  bei moderaten bis hohen Temperaturen temperaturaktiviert, jedoch unterhalb einer kritischen Temperatur  $T_c$  nur sehr schwach temperaturabhängig ist (siehe Abschnitt 5.1.1).

Grundlage für die Analyse und Interpretation der gezeigten Ergebnisse waren die Marcus- und Miller-Abrahams-Gleichungen (Abschnitt 2.7, Gleichung (16) und (14)). Da es bisher noch keine allgemeine Theorie zur Beschreibung des Transportes von Anregungen in amorphen organischen Halbleitern außerhalb des thermischen Gleichgewichtes gibt und um zu überprüfen, inwieweit die experimentellen Daten mit diesen beiden Modellen für den Tief- bzw. Hochtemperaturbereich übereinstimmen, wurden weiterführende Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt (bisher unveröffentlichte Daten). Dabei wurden die energetische Unordnung  $\sigma$ , die Kopplung entlang ( $\gamma_{\parallel}$ ) bzw. zwischen den Ketten ( $\gamma_{\perp}$ ), die Simulations- und damit Lebenszeit für den über die beiden Theorien jeweils beschriebenen Triplett-transfer systematisch in Abhängigkeit der Temperatur variiert. Zusätzlich wurde für die Marcus-Gleichung auch noch der Einfluss der Aktivierungsenergie  $E_a$  untersucht. Vorteil der Monte-Carlo-Simulationen, die mit einem von Stavros Athanasopoulos (Universität Mons) zur Verfügung gestellten und von mir modifizierten Matlab-Programm durchgeführt wurden (Abschnitt 4.3), ist die Tatsache, dass auch experimentell schwer zugängliche Parameter wie die verschiedenen Kopplungen, lange Lebenszeiten oder sehr hohe bzw. sehr tiefe Temperaturen systematisch untersucht werden können.

Zunächst wurde die bereits in Abschnitt 5.1.3 analysierte spektrale Relaxationsenergie  $\Delta\varepsilon$  als Funktion der normierten Temperatur  $kT/\sigma$  simuliert (Abbildung 34).  $\Delta\varepsilon$  entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen dem Zentrum der DOS bei  $\varepsilon = 0$  und der Energie  $\varepsilon$  am Ende der Simulationszeit, welche der Triplettlebenszeit entspricht. Die Simulationszeit von  $10^4 t_0$  ist dabei durch eine programminterne, minimale Hüpfzeit  $t_0$  definiert. Aus Abbildung 34a geht hervor, dass bei höherer Temperatur die simulierten Daten auf Grundlage des Marcusmodells für  $\Delta\varepsilon$  dem vorhergesagten theoretischen Verlauf  $\Delta\varepsilon/\sigma = -\sigma/kT$  folgen<sup>77</sup> und die spektrale Diffusion unabhängig von  $\sigma$  ist. Die Werte für  $\Delta\varepsilon/\sigma$  durchlaufen ein Minimum, welches sich mit zunehmender Unordnung zu niedrigerer Temperatur verschiebt und gleichzeitig absenkt. Für niedrige Temperaturen zeigen die Simulationsdaten einen starken Anstieg von  $\Delta\varepsilon/\sigma$ , was einer Verringerung der spektralen Diffusion entspricht. Je geringer die energetische Unordnung, desto höher ist folglich die Temperatur, bei der  $\Delta\varepsilon/\sigma$

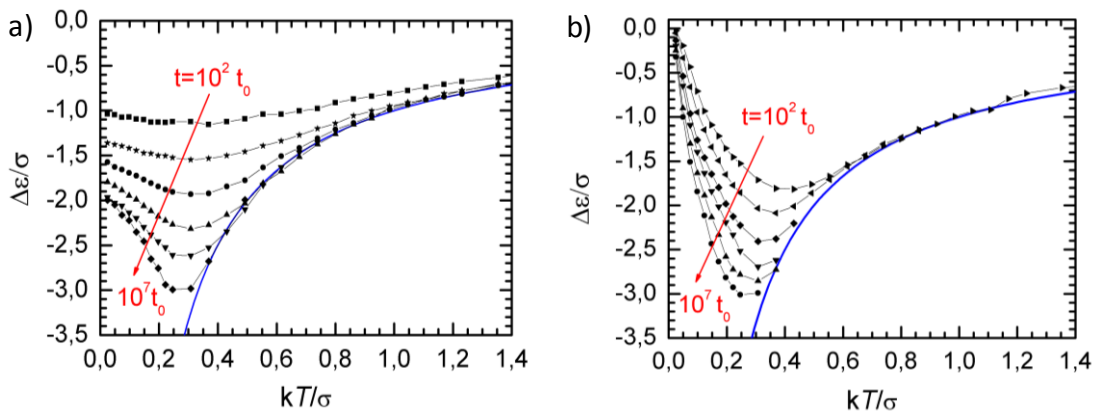
Null erreicht. Erst bei starker Unordnung oder auch hoher Aktivierungsenergie (siehe Abbildung 34b) kann für  $\Delta\varepsilon/\sigma$  Null nicht erreicht werden. Das Verschwinden der spektralen Diffusion der erzeugten Anregungen bei sehr niedrigen Temperaturen steht im Widerspruch zu den experimentellen Ergebnissen, bei denen nach wie vor spektrale Diffusion stattfindet (Abschnitt 5.1.3, Abbildung 33). Dies liegt daran, dass im Marcus-Modell die für tiefe Temperaturen notwendigen Tunnelprozesse nicht berücksichtigt werden.



**Abbildung 34:** Simulierte, auf  $\sigma$  normierte spektrale Relaxation  $\Delta\varepsilon$  als Funktion der normierten Temperatur  $kT/\sigma$  für Kopplungsparameter  $\gamma_{\parallel} = 2 \text{ nm}^{-1}$  und  $\gamma_{\perp} = 4 \text{ nm}^{-1}$  und eine Simulationszeit  $t = 10^4 t_0$ . a)  $\Delta\varepsilon/\sigma$  aus Simulationen auf Grundlage der Marcus-Gleichung für verschiedene  $\sigma$ -Werte im Bereich von 10 meV bis 100 meV bei konstanter Aktivierungsenergie  $E_a = 60$  meV und b) für die Marcus-Gleichung mit festem  $\sigma = 35$  meV und variablem  $E_a$  zwischen 30 meV und 150 meV. Der Pfeil kennzeichnet den Anstieg von  $E_a$ . c) Auftragung von  $\Delta\varepsilon/\sigma$  aus Simulationen mit der Miller-Abrahams-Gleichung für verschiedene  $\sigma$ -Werte bei konstantem  $E_a = 60$  meV. Die Simulationszeit und damit Lebenszeit betrug  $10^4 t_0$ . Die blaue Kurve zeigt die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit  $\Delta\varepsilon/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$ .<sup>77</sup>

Die Daten der Simulation folgen unter Verwendung der Miller-Abrahams-Gleichung (Abbildung 34c) bei hohen Temperaturen ebenfalls dem theoretischen Verlauf  $\Delta\varepsilon/\sigma = -\sigma/kT$ .<sup>77</sup> Bei niedrigeren Temperaturen ergibt sich ebenfalls ein Minimum, jedoch ist der Verlauf der Kurve unabhängig von  $\sigma$ . Zudem wird im Grenzbereich gegen 0 K ein endlicher Wert erreicht, es findet also noch Diffusion statt.

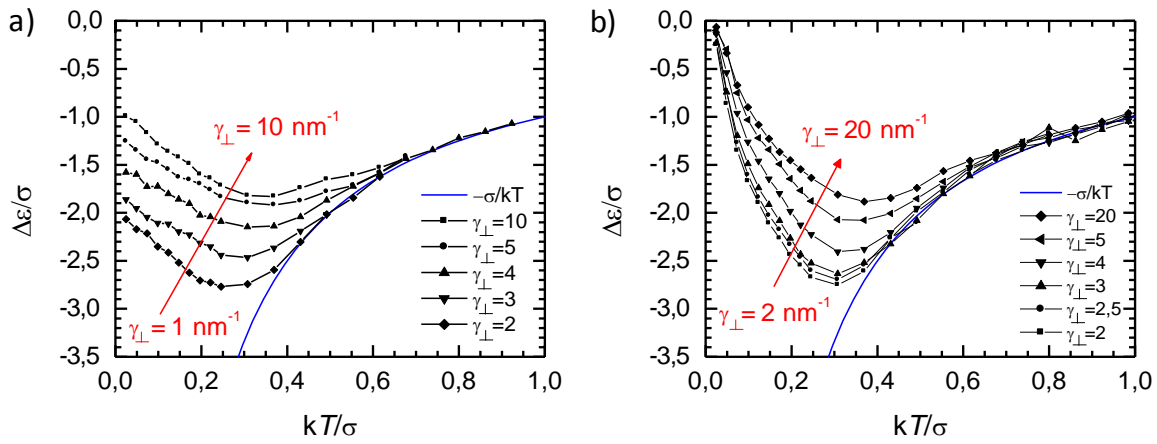
Um die Abhängigkeit der spektralen Relaxationsenergie  $\Delta\varepsilon/\sigma$  von der Lebenszeit zu untersuchen wurde in einem weiteren Ansatz die Simulationszeit zwischen  $10^2 t_0$  und  $10^8 t_0$  variiert. Die entsprechenden Daten wurden für  $\sigma = 35$  meV und  $E_a = 60$  meV berechnet (Abbildung 35). Sowohl nach dem Marcus- als auch dem Miller-Abrahams-Modell verringert sich das Minimum von  $\Delta\varepsilon/\sigma$  mit zunehmender Simulationszeit. Während sich jedoch im Grenzfall von 0 K die Marcus-Raten Null nähern, liegt der Schnittpunkt der y-Achse für die Miller-Abrahams-Raten deutlich niedriger, da hier die auf Grund von fehlender thermischer Aktivierung notwendig werdenden Tunnelprozesse bei tiefen Temperaturen berücksichtigt sind.



**Abbildung 35:** Simulationen von  $\Delta\varepsilon/\sigma$  unter Variation der Simulationszeit zwischen  $10^2$  und  $10^8 t_0$  mit konstanter Kopplung zwischen und entlang der Kette ( $\gamma_{\parallel} = 2 \text{ nm}^{-1}$  und  $\gamma_{\perp} = 4 \text{ nm}^{-1}$ ), einer Aktivierungsenergie  $E_a = 60$  meV und  $\sigma = 35$  meV für a) die Miller-Abrahams-Gleichung und b) die Marcus-Gleichung. Die blaue Kurve zeigt die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit  $\Delta\varepsilon/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$ .<sup>77</sup>

Für die Triplettdiffusion ist es weiterhin wichtig, ob die Diffusion mit geringer oder großer Kopplung zwischen ( $\gamma_{\perp}$ ) bzw. entlang ( $\gamma_{\parallel}$ ) der Polymerketten stattfindet. Große Werte für  $\gamma$  bedeuten dabei eine schwache Kopplung und umgekehrt. Moleküle oder Oligomere zeichnen sich im Gegensatz zu Polymeren zum Beispiel durch eine geringe Kopplungen  $\gamma_{\parallel}$  und  $\gamma_{\perp}$  aus. In Polymeren ist der Wert für  $\gamma_{\parallel}$  kleiner als  $\gamma_{\perp}$ , es sei denn, die Konjugation ist zum Beispiel durch starke Torsion zwischen den Ketteneinheiten unterbrochen. In Abbildung 36 ist der Einfluss dieser Kopplungen dargestellt. Es zeigt sich, dass das Minimum der spektralen Relaxation mit zunehmender Kopplung zwischen den Ketten bei konstant starkem  $\gamma_{\parallel}$  zu niedrigeren Werten verschoben wird, wobei auch eine leichte Verlagerung zu kleineren Temperaturen beobachtbar ist. In dem anisotropen, eindimensionalen System ( $\gamma_{\parallel}:\gamma_{\perp} = 1:10$ ), also bei starker Kopplung entlang der Kette und nur sehr schwacher Kopplung zwischen den Ketten, können Sprünge nur entlang der Polymerkette stattfinden. Benachbarte Stellen auf der Kette mit hoher Energie unterbinden in diesem Fall die Diffusion des Triplettexzitons, da keine Umwege über andere Ketten mehr möglich sind. In einem isotro-

pen, dreidimensionalen System ( $\gamma_{\parallel}:\gamma_{\perp} = 1:1$ ), bei dem sowohl die Kopplung entlang, als auch zwischen den Ketten sehr hoch ist, wird die Diffusion durch Energiebarrieren nicht so leicht aufgehalten und das Exziton kann tiefer gelegene Energieniveaus erreichen. Eine Erhöhung der Kopplung  $\gamma_{\perp}$  hat damit den gleichen Effekt wie eine Vergrößerung der Simulationszeit (siehe Abbildung 35), da die Wahrscheinlichkeit eine Energiebarriere zu überwinden auch mit längerer Exzitonlebenszeit zunimmt. Der stärkere Einfluss der Miller-Abrahams-Gleichungen macht sich also auch bei der Auswirkung der Kopplungen auf die Diffusion von Triplettexzitonen bei tiefen Temperaturen bemerkbar. Dies hängt, wie bereits erwähnt, mit der Berücksichtigung von Tunnelprozessen in diesen Raten zusammen, die speziell bei geringen Temperaturen hauptsächlich für den Tripletttransfer verantwortlich sind.



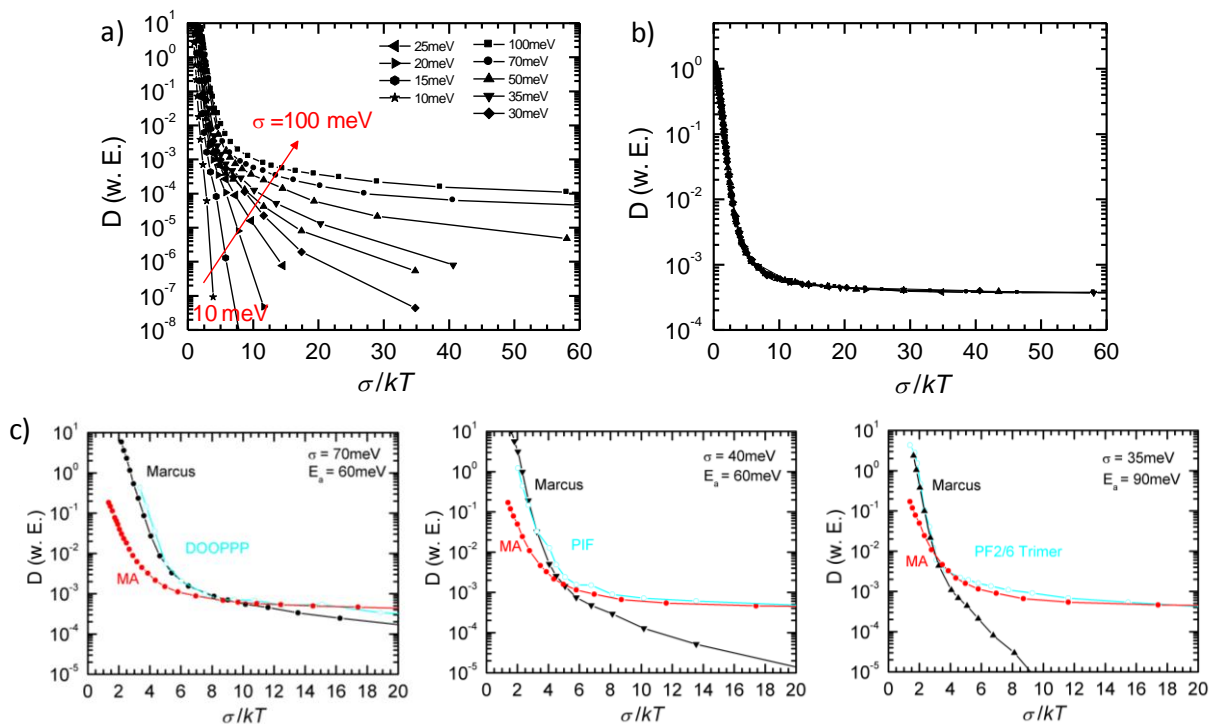
**Abbildung 36:** Effekt der Anisotropie der elektronischen Kopplung auf die temperaturabhängige spektrale Diffusion mit einer Kopplung entlang der Ketten von  $\gamma_{\parallel} = 2 \text{ nm}^{-1}$  und variablem  $\gamma_{\perp}$  a) auf Grundlage der Miller-Abrahams-Gleichung und b) der Marcus-Theorie. Die Simulationszeit betrug  $t = 10^4 t_0$ , die energetische Unordnung  $\sigma = 35 \text{ meV}$ . Die blaue Kurve zeigt die theoretisch vorhergesagte Abhängigkeit  $\Delta\epsilon/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$ .<sup>77</sup>

Analog zur spektralen Diffusion wurde durch Monte-Carlo-Simulation die Diffusivität  $D$  der Triplettexzitonen in Abhängigkeit der energetischen Unordnung bestimmt. Diese ergibt sich aus dem Quotienten des dreidimensionalen Verschiebungsquadrats und der Simulationszeit ( $D = (\Delta x)^2/t$ ) und ist proportional zu  $\exp\left[-\frac{E_a}{kT} - C\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right]$  wobei  $C$  als konstant angenommen wird.<sup>2</sup> Da die Simulationszeit durch eine willkürliche minimale Hüpfzeit  $t_0$  skaliert ist, hat folglich auch der berechnete Wert für  $D$  willkürliche Einheiten. In Abbildung 37 ist die temperaturabhängige Diffusivität für ein anisotropes Gitter mit verschiedenen Kopplungsparametern (hier  $\gamma_{\parallel} = 2 \text{ nm}^{-1}$  und  $\gamma_{\perp} = 4 \text{ nm}^{-1}$ ) und einer Aktivierungsenergie von  $E_a = 60 \text{ meV}$  dargestellt, wobei die energetische Unordnung  $\sigma$  variiert wurde. Der Verlauf der Diffusivitäten in Abhängigkeit von  $\sigma/kT$  ist für die Marcus-Raten besonders bei hohen Temperaturen erwartungsgemäß stark temperaturaktiviert (Abbildung 37a). Im Tief-



temperaturbereich ist eine sehr unterschiedliche Temperaturabhängigkeit für verschiedene  $\sigma$  zu erkennen. Mit zunehmender Unordnung nimmt diese stark ab und die Steigung der Kurve wird geringer. Der Verlauf von  $D(\sigma/kT)$  ist jedoch für die auf der Miller-Abrahams-Theorie basierten Simulationen unabhängig von der Unordnung und wird bei tiefen Temperaturen temperaturunabhängig (Abbildung 37b).

Im Hochtemperaturbereich ist eine Zunahme der Steigung mit größer werdender energetischer Unordnung für beide Modelle zu beobachten. In Abbildung 37c sind sowohl die Diffusivitäten ( $D$ ) der Marcus- als auch Miller-Abrahams-Raten zusammen mit den experimentellen Daten aus den Lebenszeitmessungen von DOOPPP, PIF und das PF2/6 Trimer aufgetragen, da diese proportional zu  $D$  sind (Abschnitt 5.1.1). Die für die Simulation verwendeten Parameter wurden dabei in Anlehnung an die experimentell ermittelten Parameter gewählt.

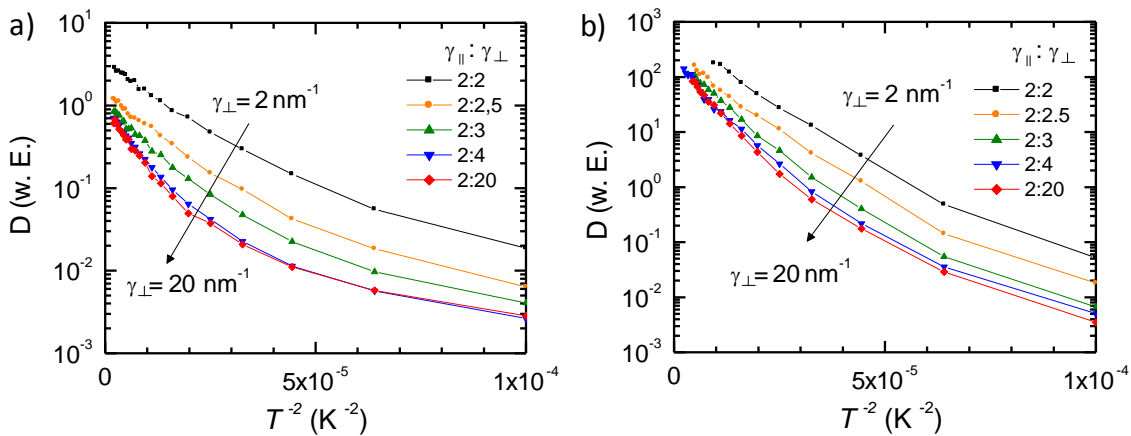


**Abbildung 37:** Über Monte-Carlo-Simulationen erhaltene Triplettdiffusionskoeffizienten  $D$  (Diffusivität) als Funktion von  $\sigma/kT$  für die Kopplungsparameter  $\gamma_{\parallel} = 2 \text{ nm}^{-1}$  und  $\gamma_{\perp} = 4 \text{ nm}^{-1}$  und eine Simulationszeit  $t = 10^4 t_0$ . a)  $D(T)$  aus Simulationen mit der Marcus-Gleichung und b) für die Miller-Abrahams-Gleichung für verschiedene  $\sigma$  im Bereich von 10 meV bis 100 meV und einer Aktivierungsenergie  $E_a = 60 \text{ meV}$ . c) Experimentelle Daten des Triplettdiffusionskoeffizienten  $D$  von DOOPPP, PIF und PF2/6 Trimer (türkis), zusammen mit dem simulierten der Marcus (schwarz)- und Miller-Abrahams-Raten (rot).

Besonders gut werden diese experimentellen Daten, welche auf der logarithmischen Ordinate verschoben wurden, für den Hochtemperaturbereich durch das Marcus-Modell wiedergegeben (Abbildung 37c). Dies stimmt auch mit Fishchuks Theorie überein, bei welcher

der Triplettransport durch phononenaktivierte Hüpfprozesse beschrieben wird.<sup>2</sup> Die Miller-Abrahams-Raten sind jedoch auf Grund der nicht berücksichtigten Aktivierungsenergie in diesem Temperaturbereich flacher als die experimentellen Daten (rote Kreise in Abbildung 37c). Unterhalb einer kritischen Temperatur, welche die beiden Temperaturbereiche trennt, ist das Miller-Abrahams-Modell besser geeignet, den Temperaturbereich darzustellen, da hier auch Tunnelprozesse berücksichtigt werden. Diese sind im Marcus-Modell nicht enthalten, weshalb der Verlauf der entsprechenden Raten in diesem Temperaturbereich wesentlich steiler ist als die experimentellen Daten.

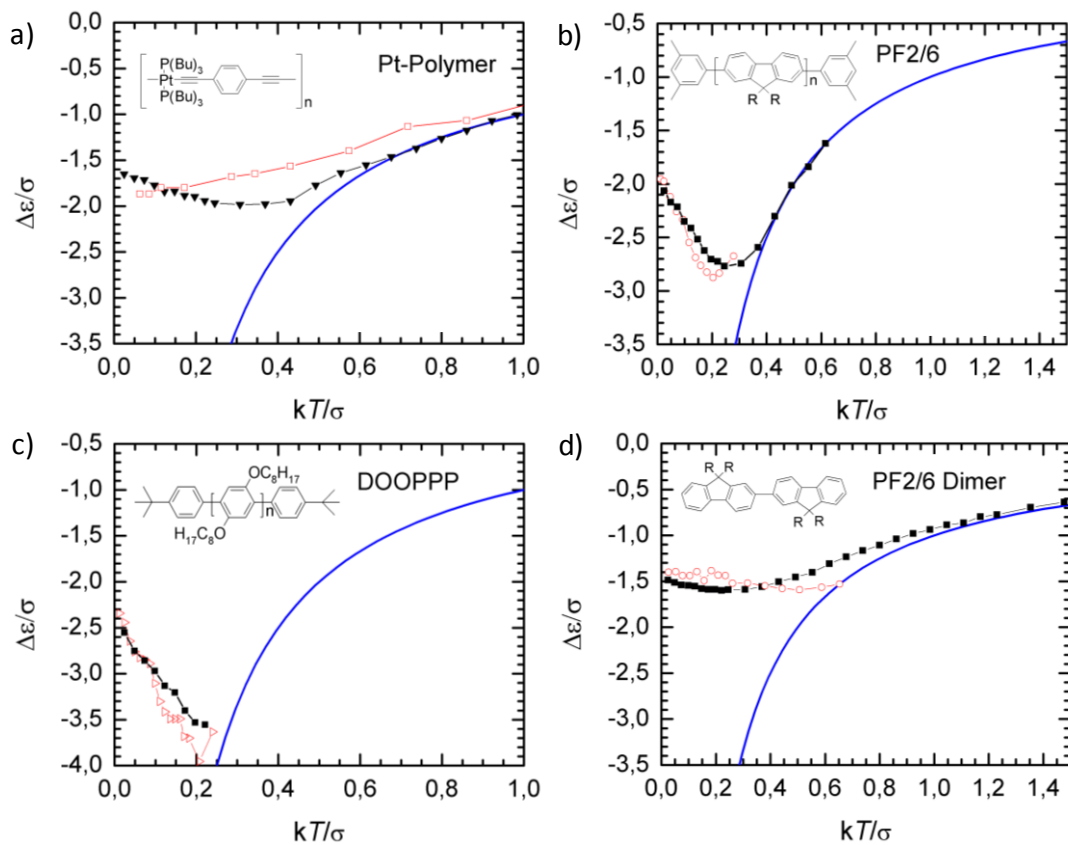
Der Effekt der Anisotropie der elektronischen Kopplung auf die Diffusivitäten kann ebenfalls mittels Simulationen untersucht werden (Abbildung 38). Die Verringerung der Interkettenkopplung im isotropen dreidimensionalen System ( $\gamma_{\parallel}:\gamma_{\perp} = 2:2$ ) auf den anisotropen eindimensionalen Fall ( $\gamma_{\parallel}:\gamma_{\perp} = 2:20$ ), bei dem die Kopplung entlang der Ketten fast vollständig unterbunden ist, führt zu einer Abnahme der Diffusivität von mehr als einer Größenordnung für die Miller-Abrahams-Gleichung. Dieser Unterschied wird jedoch für hohe Temperaturen leicht verringert. Im Fall der Marcus-Theorie nimmt dieser Unterschied der Diffusivitäten für den isotropen und anisotropen Fall im Hochtemperaturbereich stark ab, wobei sich die Verläufe unterhalb von 100 K wieder aneinander annähern. Schon ein  $\gamma_{\perp} = 4 \text{ nm}^{-1}$  bedeutet ein beinahe eindimensionales Verhalten. Auch für die Diffusivitäten zeigt sich hier eine bessere Übereinstimmung für die über die Miller-Abrahams-Gleichung simulierten Daten im Vergleich zum Marcus-Modell, insbesondere im Tieftemperaturbereich, für welchen das Modell auch entwickelt wurde.



**Abbildung 38:** Simulation des Effekts der temperaturabhängigen Anisotropie der Kopplung auf die Triplettdiffusion mit konstanter Simulationszeit  $t = 10^4 t_0$  und energetischer Unordnung  $\sigma = 35 \text{ meV}$ . a) Durch Miller-Abrahams-Raten als Funktion von  $1/T^2$  und b) durch Marcus-Raten.

Die Ergebnisse der Simulationen haben gezeigt, dass vor allem in Bezug auf den Grenzwert  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta\epsilon/\sigma$  je nach verwendeter Theorie verschiedene Werte erreicht werden. Im

Marcus-Modell gehen die Werte gegen Null und sind deshalb nicht kompatibel mit den Messdaten (Abbildung 39). Daher wurde anhand von Simulationen auf Grundlage der Miller-Abrahams-Theorie versucht, durch passende Wahl der Simulationszeit  $t$ , elektronischer Kopplung  $\gamma$  entlang und zwischen den Ketten und energetischer Unordnung  $\sigma$ , die Verläufe der experimentell ermittelten spektralen Relaxationsenergie (rote offene Symbole) in Abhängigkeit der Temperatur für die einzelnen Materialien zu simulieren (Abbildung 39). Für das Pt-Polymer und PF2/6 Polymer wurde ein anisotropes System gewählt, da die Kopplung auf Grund der Konjugation entlang der Kette besser ist, als zwischen den Ketten. Die Ergebnisse zeigen jedoch für das Pt-Polymer, dass es schwierig ist, einen bathochromen Verlauf zu beschreiben, da nach wie vor von  $\Delta\varepsilon/\sigma$  ein geringes Minimum in der Simulation durchlaufen wird. Für PF2/6 jedoch lässt sich die zunächst hypsochrome Verschiebung und der Durchlauf des Minimums gut reproduzieren mit dem anschließenden Verlauf entlang der vorhergesagten spektralen Relaxation für thermisches Gleichgewicht nach  $-\sigma/kT$ .<sup>77</sup>



**Abbildung 39:** Vergleich der experimentellen (schwarze, gefüllte Symbole) und simulierten (rote, offene Symbole) spektralen Relaxation für a) Pt-Polymer ( $\gamma_{\parallel} = 2$ ,  $\gamma_{\perp} = 4$ ), b) PF2/6 ( $\gamma_{\parallel} = 1$ ,  $\gamma_{\perp} = 2$ ), c) DOOPPP ( $\gamma_{\parallel} = 0,5$ ,  $\gamma_{\perp} = 0,5$ ), d) PF2/6 Dimer ( $\gamma_{\parallel} = 4$ ,  $\gamma_{\perp} = 4$ ) mit konstanter Simulationszeit  $t = 10^4 t_0$  unter Verwendung der Miller-Abrahams-Raten. Die blaue Linie beschreibt den erwarteten Verlauf der spektralen Relaxation für thermisches Gleichgewicht nach  $-\sigma/kT$ .<sup>77</sup>

Die Ergebnisse zeigen weiterhin, dass sich die Verläufe des Polymers DOOPPP und des PF2/6 Dimers mit einem isotropen System beschreiben lassen (Abbildung 39c,d). Dies ist notwendig, da die Kopplung entlang der Kette im DOOPPP ähnlich schlecht ist wie zwischen den Ketten, auf Grund der starken Torsion zwischen den einzelnen Polymereinheiten, welche die Wanderung des Exzitons stark einschränkt. Für das PF2/6 Dimer gibt es keine Kette, entlang derer das Triplettexziton laufen kann, und die Kopplung muss auch hier in allen Raumrichtungen als ähnlich angenommen werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass das im thermischen Gleichgewicht oberhalb von  $T_c$  vorhergesagte Verhalten von  $\Delta\varepsilon/\sigma = \sigma/kT$  für die energetische Relaxation innerhalb der Zustandsdichte auch in der Simulation beobachtet wurde. Mittels Miller-Abrahams- als auch Marcus-Modell lassen sich diese Gleichgewichtswerte für den Hochtemperaturbereich reproduzieren. Im Tieftemperaturbereich sind jedoch die Miller-Abrahams Raten in besserer Übereinstimmung mit den Experimenten. Hier sind also die Miller-Abrahams-Raten besser geeignet als die Marcus-Raten um den Triplett-Transfer zu beschreiben, da sie notwendig werdende Tunnelprozesse berücksichtigen.

Die Simulationen haben gezeigt, dass es mit passenden Parametern möglich ist, die experimentellen Werte der gemessenen Materialien von  $\Delta\varepsilon/\sigma$  für die frustrierte spektrale Diffusion zu reproduzieren. Für den Hochtemperaturbereich unterscheiden sich die beiden Modelle jedoch nicht so sehr wie für tiefe Temperaturen, da in beiden Fällen das thermische Gleichgewicht  $\Delta\varepsilon = -\frac{\sigma^2}{kT}$  erreicht werden kann.

Für die Diffusivitäten zeigt das Miller-Abrahams-Modell eine im Vergleich zu den experimentellen Daten zu geringe Temperaturabhängigkeit bei hohen Temperaturen, jedoch gute Übereinstimmung bei tiefen Temperaturen. Für die Marcus-Gleichung ist hingegen eine gute Übereinstimmung der Simulationen mit den experimentellen Daten bei hohen Temperaturen zu sehen, jedoch bei tiefen Temperaturen mit einer größeren Temperaturabhängigkeit und einer anderen Abhängigkeit von energetischer Unordnung und Aktivierungsenergie als von den Experimenten vermutet.<sup>2, 134</sup> Wie bereits erwähnt gilt für die Diffusivitäten  $D(T) \propto \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - C\left(\frac{\sigma}{kT}\right)^2\right]$ . Der Vorfaktor  $C$  wurde bisher als konstant angenommen, wobei von Fishchuk *et al.*<sup>2</sup> ein Wert von 1/8 und Parris *et al.*<sup>132</sup> von 0,31 bestimmt wurde. Bisherige Simulationen deuten jedoch auf eine Abhängigkeit von  $C$  von  $\sigma/E_a$  hin.

Für die Zukunft wäre es deshalb von Bedeutung eine Theorie zu entwerfen bzw. vorhandene weiterzuentwickeln und dadurch eine phänomenologische Beschreibung der Triplettexzitondiffusion über einen großen Temperaturbereich zu erhalten. Einen vielversprechenden Ansatz für eine Erweiterung bestehender Modelle durch eine allgemeine Nichtgleichgewichtstheorie stellen dabei Monte-Carlo-Simulationen dar.

## 5.2 Energetik von konjugierten Polymeren und Molekülen

Um effiziente organische Licht-emittierende Dioden (OLEDs) bauen zu können ist es wichtig, die dabei verwendeten *Host*- und *Guest*-Materialien möglichst gut aufeinander abzustimmen. Dabei hat sich gezeigt, dass es besonders für den blauen Spektralbereich schwierig ist, geeignete Matrix- und Emittiermaterialien zu finden. Von großer Bedeutung ist unter anderem die Kenntnis darüber, welche Prozesse in den Materialien zu einer Effizienzminderung führen und wie diese behoben werden können. Insbesondere die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Chromophoren und deren Einfluss auf die Zustandsdichte spielen dabei eine wichtige Rolle.

### 5.2.1 Ursachen der inhomogenen Linienverbreiterung in elektronischen Übergängen

In den vorangegangenen Kapiteln wurde unter anderem die Auswirkung der energetischen Unordnung auf den Transport von Triplettexzitonen, die Triplett-Triplett-Annihilation bzw. die spektrale Diffusion analysiert. Dabei wurde über die energetische Unordnung der Einfluss der Breite der Zustandsdichte auf den Energietransfer und dessen Eigenschaften untersucht. Im Folgenden werden die Beiträge bzw. Entstehung dieser Verbreiterung der Spektren näher betrachtet.

Die inhomogene Linienverbreiterung wird durch verschiedene intra- und intermolekulare Beiträge verursacht. Letztere resultieren aus der Polarisierung der Umgebung z. B. durch die Kopplung des Dipolmoments eines Moleküls an einen induzierten Dipol im umgebenden Medium. Dieser auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen beruhende Polarisierungseffekt resultiert in einer Verschiebung zwischen den Energien des Chromophors im Medium relativ zur Gasphase. Wenn sich die Lösungsumgebung in der Nähe des Chromophors mit der Anregung ändert, kann das auch einen Effekt auf die inhomogene Linienverbreiterung sowie den Stokes-*shift* zwischen Absorption und Emission haben.<sup>151</sup> Da die Kopplungsstärke einer Zufallsstatistik gehorcht, hat der inhomogen verbreiterte Übergang ein Gaußprofil.<sup>152</sup> Die Linienverbreiterung kann zusätzlich durch zufällig orientierte permanente Dipole im Umgebungsmaterial vergrößert werden.<sup>153-155</sup>

Die intramolekularen Beiträge zur inhomogenen Linienverbreiterung werden hauptsächlich durch die konformationelle Unordnung eines Chromophors, wie zum Beispiel in  $\pi$ -konjugierten Polymeren, verursacht (siehe auch Abschnitt 2.2). Ein Polymer wird als Kette von Chromophoren betrachtet. Diese Anzahl an Wiederholungseinheiten, die ein Chromophor bilden, variiert um einen Mittelpunkt.<sup>156-161</sup> Die sogenannte Konjugationslänge,

welche ein Chromophor definiert, ist durch torsionsbedingte Reduktion der Konjugation zwischen Wiederholungseinheiten begrenzt.<sup>162, 163</sup> Diese sogenannte effektive Konjugationslänge  $N_{eff}$  ist deshalb kleiner als die Anzahl der Monomere. Sie kann dazu verwendet werden, um zum Beispiel den Beitrag der Torsion zur inhomogenen Linienverbreiterung zu ermitteln.

Diese effektive Konjugationslänge verschiedener Derivate eines Materialsystems kann durch Parametrisierung mittels eines vollständig planaren Vertreters bestimmt werden. In diesem ist auf Grund der chemischen Zusammensetzung Torsion nicht oder nur geringfügig vorhanden. Zur Parametrisierung werden die Energien des  $S_1 \leftarrow S_0$  bzw.  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0-Übergangs verschieden langer Oligomere des planaren Materials als Funktion der Anzahl an Wiederholungseinheiten aufgetragen. Durch Angleich von Gleichung<sup>164-166</sup>

$$\varepsilon(N) = \varepsilon_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \quad (34)$$

an die Daten mit N als Anzahl der Wiederholungseinheiten innerhalb des Polymers bzw. Oligomers ergeben sich die materialspezifischen Parameter  $\varepsilon_0$  und  $\beta$ .  $\varepsilon_0$  entspricht dabei der Übergangsenergie des Monomers und  $\beta$  ist ein Maß für die Wechselwirkungsenergie zwischen den Nachbarmonomeren. Anhand der Energien des  $S_1 \leftarrow S_0$  bzw.  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0-Übergangs eines Materials dieser Polymerreihe lässt sich  $N_{eff}$  durch Einsetzen in Gleichung (34) oder durch Ablesen aus dem Graphen bestimmen. Im vorliegenden Fall wurde die Parametrisierung der PPP-Serie (Abschnitt 8.4) anhand von Spektren verschiedener MeLPPP-Oligomere durchgeführt, im Fall der PPV-Serie (Poly(*p*-Phenylene-vinylene)) mit dem planaren heptoxy-PPV (Abbildung 40a/b). Die hierfür verwendeten Spektren wurden der Literatur entnommen.<sup>167, 168</sup> Da die Planarität im angeregten Zustand ausgeprägter ist, wurden nicht die Absorptions- sondern Fluoreszenzdaten verwendet und anhand der Franck-Condon-Analyse die nötigen 0-0-Übergangsenergien ermittelt. Zum Vergleich sind jedoch die Absorptionsdaten für heptoxy-PPV ebenfalls aufgeführt.

Durch den Angleich an die Werte mittels Gleichung (34) konnten für die MeLPPP-Oligomere  $\varepsilon_0$  und  $\beta$  zu -6,10 eV bzw. -1,71 eV bestimmt werden. Die Übergangsenergie für eine unendliche Kette ( $n \rightarrow \infty$ ) lässt sich damit zu 2,68 eV berechnen (Abbildung 40b), was in guter Übereinstimmung mit Daten für das zugehörige Polymer ist. Für die planaren heptoxy-OPVs ergaben sich  $\varepsilon_0 = 4,65$  eV und  $\beta = -1,3$  eV.

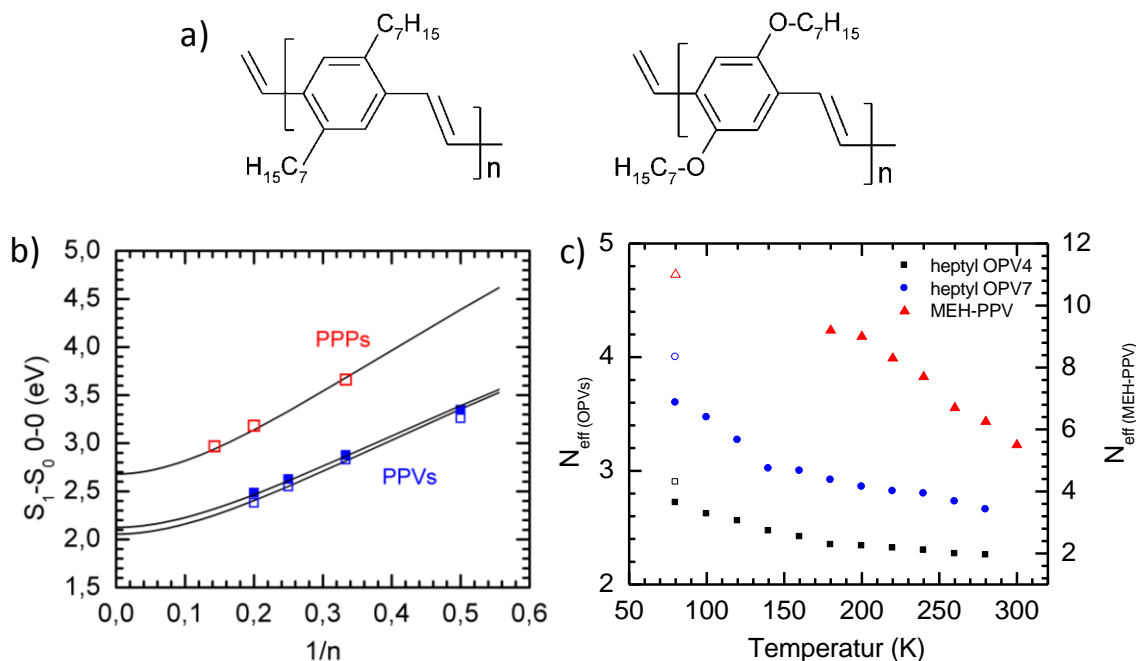
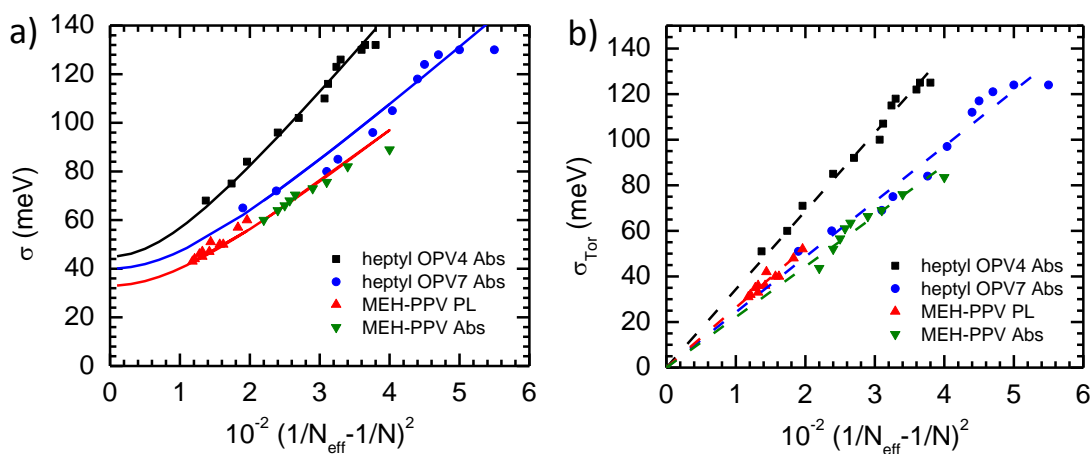


Abbildung 40: a) Struktur von heptyl- (links) und heptoxy- (rechts) substituierten Phenylvinyl-oligomeren (OPVN). Um die Ausdehnung der  $\pi$ -Elektronen Verteilung durch die begrenzenden Vinyl-Gruppen zu berücksichtigen, wird die Länge der Oligomere durch die Anzahl  $N$  der Vinylbindungen mit  $N=n+1$  beschrieben, wobei  $n$  die Anzahl der Phenyl-Vinyl Gruppen definiert. b) Abhängigkeit der Energie des  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 Übergangs von PPV bzw. MeLPPP als Funktion ihrer Anzahl an Wiederholungseinheiten (offene Symbole). Die schwarzen Linien zeigen einen Angleich an  $\varepsilon(N) = \varepsilon_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right)$ . Die experimentellen Daten für OPV wurden anhand von Fluoreszenzspektren von Narwark *et al.*<sup>168</sup> bei 80 K in  $10^{-5}$  M MeTHF-Lösung für heptoxy-OPV bestimmt. Die Daten der MeLPPP-Oligomere wurden Pauck *et al.*<sup>167</sup> entnommen. Die entsprechenden Fluoreszenzspektren waren in  $10^{-5}$  M MeTHF Lösung bei 6 K gemessen worden. Zum Vergleich ist die Energieabhängigkeit des  $S_1 \leftarrow S_0$  0-0 Übergangs für heptoxy-OPV bei 80 K gezeigt (gefüllte Symbole).<sup>168</sup> c) Gezeigt sind die effektive Anzahl an Wiederholungseinheiten  $N_{eff}$  der Oligomere heptyl-OPV4, heptyl-OPV7 (linke Ordinate) und dem nicht aggregierten MEH-PPV (rechte Ordinate) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Daten wurden über die inhomogene Bandbreite der  $S_1 \leftarrow S_0$  0-0 Übergänge der Absorption in MeTHF-Lösung erhalten. Die offenen Symbole beziehen sich auf die Werte der  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 Fluoreszenz-Banden.

Über die Parametrisierung konnten die effektive Konjugationslänge  $N_{eff}$  für zwei heptylsubstituierte Phenylvinyl-oligomere (OPVs) mit Kettenlängen von 4 bzw. 7 Einheiten und das MEH-PPV-Polymer (200 bis 250 Ketteneinheiten) bestimmt werden (Abbildung 40c). Die Daten des MEH-PPV wurden in  $10^{-5}$  M MeTHF-Lösung über einen Temperaturbereich von 80-280 K gemessen. Die temperaturabhängigen Spektren von alkylsubstituierten OPVs (Abbildung 40a) wurden der Literatur entnommen und analysiert.<sup>168, 169</sup> Die zugehörigen Spektren und die daraus mittels Franck-Condon-Analyse bestimmten Energien der 0-0-Peaks und Varianzen der Materialien sind in Teilarbeit D (Inhomogene Linienverbreiterung) im Detail dargestellt. Anhand von  $\varepsilon(N)$  und den materialspezifischen Parametern  $\varepsilon_0$  und  $\beta$  konnte für jedes der drei Derivate die effektive Konjugationslänge  $N_{eff}$  bei den untersuchten Temperaturen berechnet werden. Es zeigte sich, dass in allen drei Fällen die ef-

effektive Konjugationslänge mit abnehmender Temperatur ansteigt, dabei jedoch signifikant kleiner bleibt als die totale Oligomerlänge. Unterhalb der Glas temperatur liegt das Maximum der effektiven Konjugationslänge für  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 Übergänge des OPV7 bei 4 Einheiten, das des Oligomers mit vier Einheiten bei ca. 2,9 und für MEH-PPV sogar nur bei 11 zu ca. 250 Einheiten. Zu Vergleichszwecken wurden die Absorptionsspektren der beiden Oligomere bei 70 K analysiert (Abbildung 40c). Die höhere Planarisierung im angeregten Zustand bei der Emission im Vergleich zur Absorption äußert sich in einer größeren effektiven Konjugationslänge.

Anhand der effektiven Konjugationslängen lassen sich nun die Interketten- (polarisations induzierten) Beiträge der Van-der-Waals Wechselwirkungen  $\sigma_{VdW}$  und Intraketten- (torsionsinduzierten) Beiträge  $\sigma_{Tor}$  zur inhomogenen Verbreiterung untersuchen. Für ein nicht planares Oligomer setzt sich  $\sigma$  aus beiden Termen zusammen. Der Torsionsanteil sollte jedoch eliminiert werden, wenn  $N_{eff}$  der tatsächlichen Kettenlänge  $N$  entspricht. Aus diesem Grund ist  $\Delta(1/N_{eff}) = 1/N_{eff} - 1/N$  ein Maß für die Stärke der Torsion innerhalb eines Moleküls. Da sich jedoch empirisch herausstellte, dass für große  $\Delta(1/N_{eff})$ -Werte die inhomogene Linienverbreiterung  $\sigma$  quadratisch von der torsionsbedingten Veränderung der effektiven Kettenlänge abhängt, wurde die mittels Franck-Condon-Analyse bestimmte energetische Unordnung  $\sigma$  gegen  $\left(\Delta(1/N_{eff})\right)^2$  aufgetragen (Abbildung 41a).



**Abbildung 41:** a) Abhängigkeit der energetischen Unordnung  $\sigma$  von  $(1/N_{eff} - 1/N)^2$  für heptyl-OPV4, heptyl-OPV7 und MEH-PPV in MeTHF-Lösung für die verschiedenen Temperaturen aus Abbildung 40b. Die durchgezogenen Linien stellen Angleiche an die Daten unter Verwendung von Gleichung (35) dar. b) Der Beitrag der Torsionsverschiebung  $\sigma_{Tor}$  zur energetischen Unordnung der Kette als Funktion von  $(1/N_{eff} - 1/N)^2$ .

Da sich die beiden Anteile  $\sigma_{Tor}$  und  $\sigma_{VdW}$  quadratisch addieren ( $\sigma = \sqrt{\sigma_{Tor}^2 + \sigma_{VdW}^2}$ ), können die experimentellen Daten mit folgender Relation angeglichen werden, wobei  $c$  eine Konstante ist.<sup>170</sup>



$$\sigma = \sqrt{c \left( \Delta \frac{1}{N_{eff}} \right)^4 + \sigma_{vdW}^2} \quad (35)$$

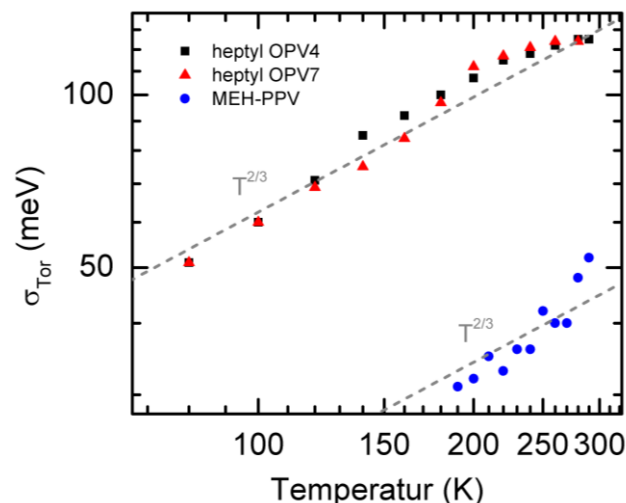
Der Schnittpunkt mit der Ordinate, bei der die effektive Kettenlänge und die reale Kettenlänge identisch sind, ergibt  $\sigma_{vdW}$ . Der ermittelte Wert für heptyl-OPV4 ( $n=4$ ) beträgt 45 meV und für heptyl-OPV7 ( $n=7$ ) 40 meV. Da die Änderung von  $\sigma_{vdW}$  mit der Oligomerlänge im Vergleich zur Gesamtänderung mit  $\left( \Delta 1/N_{eff} \right)^2$  klein ist, kann  $\sigma_{vdW}$  als konstant über die gesamte Kettenlänge angenähert werden. Der Torsionsanteil  $\sigma_{Tor}$  ergibt sich daher aus der Differenz von  $\sigma$  und  $\sigma_{vdW}$  (Gleichung (35)) und ist in Abbildung 41b dargestellt.

Die Absorptions- und Emissionsdaten für MEH-PPV in MeTHF-Lösung zeigen die gleiche Abhängigkeit der energetischen Unordnung von  $\left( \Delta 1/N_{eff} \right)^2$  (Abbildung 41a). Durch Extrapolation der Daten ergibt sich für  $\sigma_{vdW}$  ein Wert von 33 meV. Das heißt, im vorliegenden Polymer findet keine bedeutende Reorganisation der Lösungsmittelhülle um die Polymerkette nach optischer Anregung statt und der dominierende Beitrag zur Linienverbreiterung ist bedingt durch Intrakettenunordnung. Ebenso besitzen die heptyl-OPVs nach den Absorptions- und Fluoreszenzdaten den gleichen Anteil an  $\sigma_{vdW}$  (siehe Teilarbeit D (Inhomogene Linienverbreiterung)). Interessanterweise ist dagegen der Anteil der polarisationsinduzierten Beiträge in heptoxy-OPV in der Absorption um 50 % höher als in der Fluoreszenz. Das bedeutet, dass hier auf Grund der größeren Polarität der heptoxy-Gruppe des heptoxy-OPV die Lösungsmittelhülle nach Anregung neu geordnet wird.

In reinen Filmen wird  $\sigma$  hauptsächlich von Polarisationseffekten durch die Umgebung des absorbierenden Kettensegments und weniger von der torsionsbedingten Variation der Konjugationslänge der Phenylengruppen bestimmt. So ergibt sich aus den Absorptionsdaten von MEH-PPV Filmen ein im Vergleich zur MeTHF-Lösung mit 76 meV deutlich höherer Van-der-Waals Beitrag (siehe Abschnitt 8.5, Teilarbeit D (Inhomogene Linienverbreiterung)). Während in Lösung die inhomogene Linienverbreiterung durch Torsion entlang der Kette bestimmt wird, wird sie im Film durch die Energielandschaft der Kettenumgebung dominiert.

Die Daten aus den Fluoreszenzspektren in Lösung haben gezeigt, dass sich die durch die Polarisation der Umgebung bedingte Linienverbreiterung ( $\sigma_{vdW}$ ) mit steigender Kettenlänge verringert. In einem System mit einer ausgeprägten  $\pi$ -konjugierten Kette kann sich ein angeregter Zustand über einen größeren Bereich ausbreiten und wird weniger durch die ungleichmäßige Energielandschaft der Umgebung beeinflusst. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Ketten schwächer werden,

wenn das Exziton stärker delokalisiert wird.<sup>160</sup> Nach der Separation der statischen Torsionsbeiträge entlang der Kette von dem Polarisierungseffekt der Kettenumgebung kann die Temperaturabhängigkeit von  $\sigma_{Tor}$  aufgetragen werden (Abbildung 42).



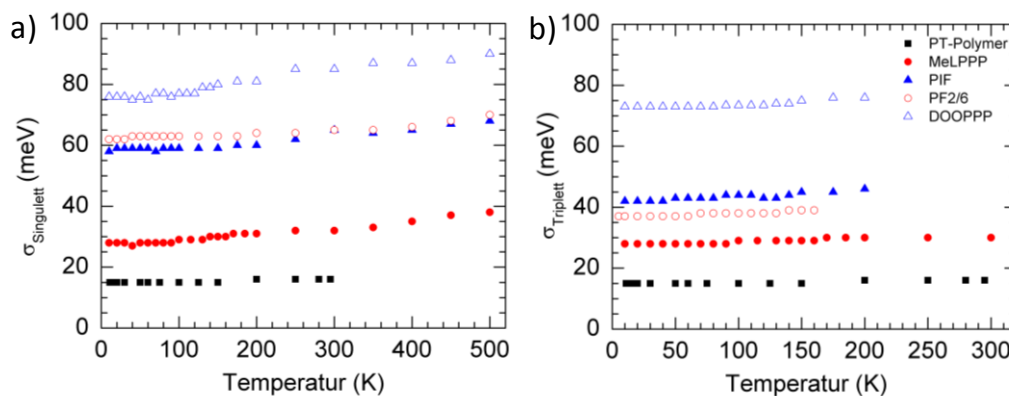
**Abbildung 42:** Auftragung des Torsionsbeitrages  $\sigma_{Tor}$  der inhomogenen Verbreiterung des  $S_1 \leftarrow S_0$  0-0 Übergangs in Absorption für heptyl-OPV4, heptyl-OPV7 und MEH-PPV in MeTHF-Lösung als Funktion der Temperatur. Die gestrichelten Linien zeigen die  $T^{2/3}$  Abhängigkeit von  $\sigma_{Tor}$  nach Makhov und Barford.<sup>163</sup>

In einer Arbeit von Barford und Trembath wurde für die Temperaturabhängigkeit der inhomogenen Linienbreite des Absorptionsspektrums einer Poly(*p*-Phenylen)-Kette ein Wert von  $T^{1/2}$  vorhergesagt,<sup>171</sup> welche jedoch in einer weiteren Arbeit von Makhov und Barford auf  $T^{2/3}$  korrigiert wurde.<sup>163</sup> Für die hier untersuchten Materialien heptyl-OPV4, heptyl-OPV7 und MEH-PPV in Lösung steigt  $\sigma_{Tor}$  nur geringfügig stärker an als  $T^{2/3}$ , wobei bei Raumtemperatur eine Tendenz zu Sättigung besteht (Abbildung 42). Damit stellt die Theorie eine grobe Abschätzung des Verlaufes dar.<sup>163</sup>

Die von uns experimentell gefundenen Werte für  $\sigma_{Tor}$  und  $\sigma_{vdW}$  sind jedoch signifikant niedriger als die von Barford und Trembath bestimmten Werte für das Poly(*p*-Phenylen) Polymer.<sup>171</sup> Ihren Berechnungen von 220 meV für  $\sigma_{Tor}$  stehen maximal 125 meV für die heptyl-OPVs bei Raumtemperatur gegenüber (Abbildung 42) und für ihre Abschätzung von  $\sigma_{vdW}$  in hydrocarbon Lösungsmitteln von 0,5 – 1,0 eV<sup>171</sup> nur 40 meV für heptyl-OPV und 115 meV für heptoxy-OPVs bei 300 K. Der wahrscheinliche Grund für die Abweichungen des Temperaturverhaltens und der Absolutwerte von  $\sigma_{Tor}$  ist vermutlich die Tatsache, dass bei der Berechnung in der Gasphase nur die Intrakettentorsionspotentiale der Phenylenringe berücksichtigt wurden. Tatsächlich jedoch wird die Torsion durch die umgebenden Substituenten eingeschränkt, welche als Anker in der molekularen Umgebung agieren. Dies ändert die Verteilung der möglichen Torsionswinkel und verringert dadurch die Verteilung der torsionsbedingten Unordnung im Vergleich zu einer isolierten Kette. Es ist deshalb wichtig zu

berücksichtigen, dass die Temperaturabhängigkeit von der kollektiven Bewegung der Kette und seiner Umgebung kontrolliert wird. In einer Glasmatrix sind deshalb zum Beispiel die Torsionsbewegungen eines Polymers ausgefroren. Daraus folgt, dass in einer Lösung unterhalb der Glas temperatur oder einem reinen Film die energetische Unordnung mehr oder weniger temperaturunabhängig sein sollte.

Wegen ihrer unterschiedlichen Eigenschaften muss auch zwischen den angeregten Zuständen wie Singulett- und Triplettexzitonen unterschieden werden. Barford und Trembath geben an, dass die Konjugationslänge für ein Triplettexziton kürzer ist als für ein Singulettexziton, da die Kopplung entlang der Kette für Triplettanregungen schwächer ist als für Singulettexzitonen.<sup>171</sup> Resultierend daraus würde man dann erwarten, dass Triplettexzitonen weniger empfindlich sind gegenüber Störungen durch konformationelle Änderungen und damit die inhomogene Linienverbreiterung der Phosphoreszenz geringer ist als die der Fluoreszenz. Später argumentierten jedoch Makhov *et al.*,<sup>163</sup> dass die relative Unordnung der Triplettexzitonen auf Grund ihrer schmalen Bandbreite größer sei als für Singulettexzitonen. Anhand unserer Daten der Serie von Poly(*p*-Phenylen)-Derivaten mit verschiedener energetischer Unordnung für verschiedene Temperaturen zeigte sich jedoch eine geringere Unordnung  $\sigma_T$  für Triplettexzitonen als  $\sigma_S$  für Singulettexzitonen für die Polymere mit gemäßigter Unordnung PF2/6 und PIF (Abbildung 43). Eine Ausnahme stellen das geordnete Polymer MeLPPP und das Pt-Polymer dar, bei denen  $\sigma_S$  und  $\sigma_T$  fast identisch sind. Die  $\sigma$ -Werte beider Materialien sind jedoch eher auf Interketten- als auf Intraketten-einflüsse zurückzuführen.



**Abbildung 43:** Temperaturabhängigkeit der Linienbreite a) in der Fluoreszenz und b) der Phosphoreszenz in Filmen von DOOPPP, PF2/6, PIF, MeLPPP und des Pt-Polymers für Temperaturen zwischen 10 K und 500 K.

Das andere Extremum stellt das ungeordnete Material DOOPPP dar. Bei diesem sind die Werte für  $\sigma_S$  und  $\sigma_T$  ebenfalls sehr ähnlich, jedoch deutlich höher als die der geordneten Polymere. Auf Grund der großen Anzahl an torsionsbedingten Konjugationsbrüchen bleibt

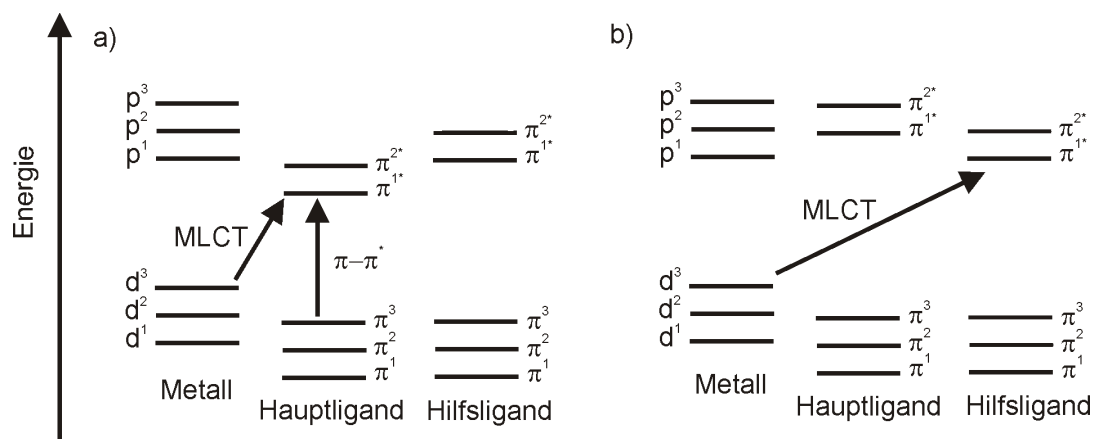
das Exziton in einem kurzen Kettensegment gefangen. Deshalb ist auch hier die elektronische Intrakettenkopplung irrelevant. Die spezifische Lokalisation der Triplettanregung spielt also nur eine Rolle bei gemäßigter Unordnung. In diesem Fall sind die durch die Umgebung verursachte Interkettenunordnung und die auf Torsion zurückführbare Intrakettenunordnung miteinander überlagert. Insgesamt lässt sich jedoch anhand der Beispiele zeigen, dass der Intrakettenbeitrag für Triplettexzitonen kleiner ist als der für Singulettexzitonen, da erstere stärker lokalisiert sind.

### 5.2.2 Triplettzustände in blau phosphoreszierenden Iridium-Komplexen

Nicht nur in Polymeren und Oligomeren spielen Triplettzustände eine wichtige Rolle sondern auch in Metallkomplexen, da diese bei Raumtemperatur effiziente Phosphoreszenz zeigen. Durch Verwendung solcher Moleküle als emittierendes *Guest*-Material kann die Triplettkonzentration erhöht (Abschnitt 2.3.2), und damit die Effekte bzw. Einflüsse auf diese in solchen Materialien untersucht werden. Auf Grund ihrer starken Metall-Liganden Wechselwirkungen und  $d^6$ -Elektronenkonfiguration werden häufig isoelektronische Übergangsmetallkomplexe mit den Schwermetallen  $Ru^{II}$ ,  $Os^{II}$  bzw.  $Ir^{III}$  verwendet. Die starke Spin-Bahn-Kopplung dieser schweren Metallionen, die von der Kernladungszahl mit  $Z^4$  abhängt, führt dabei zu einer effizienten Interkombination (*intersystem crossing*) vom angeregten Singulettzustand zu den Triplett-niveaus (Abschnitt 2.3.3).

In den Ir-Komplexen wird das Schwermetall durch drei Liganden gebunden, wobei allgemein zwischen homo- und heteroleptischen Komplexen unterschieden wird. Bei ersteren sind alle Liganden gleich, heteroleptische Verbindungen dagegen besitzen zwei Hauptliganden, die für die Emission verantwortlich sind sowie einen Hilfsliganden. Die Synthese von homoleptischen Komplexen ist oft aufwändiger als die der heteroleptischen Komplexe. Letztere werden daher häufiger verwendet, um die Wellenlänge des emittierten Lichts zu steuern.<sup>172-174</sup>

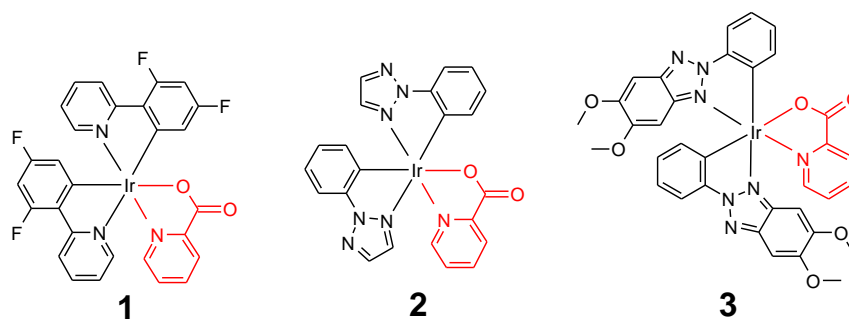
In organometallischen Komplexen findet die Emission ausgehend von angeregten Zuständen statt, welche durch  $\pi\pi^*$  Übergänge innerhalb des konjugierten Liganden (Hauptligand) bzw. durch Ladungstransfer vom Schwermetall auf die Hauptliganden populiert werden (*metal-to-ligand charge transfer, MLCT*, Abbildung 44). Die relative Gewichtung der  $\pi\pi^*$  und MLCT-Übergänge hängt von der energetischen Position der beteiligten Orbitale ab. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist demnach abhängig von der Größe des konjugierten Systems dieser Hauptliganden.<sup>175</sup>



**Abbildung 44:** Schema der relativen Positionen der Orbitale im Metall, im konjugierten Ligand und dem Hilfsligand eines Metall-Liganden-Komplexes für den Fall a) niedriger  $\pi\pi^*$  Übergangsenergie und b) bei hoher  $\pi\pi^*$  Übergangsenergie des konjugierten Liganden (Hauptligand). Die Pfeile stellen den  $\pi\pi^*$ -Übergang im Ligand bzw. den Ladungstransfer von Metall auf Ligand (MLCT) dar.

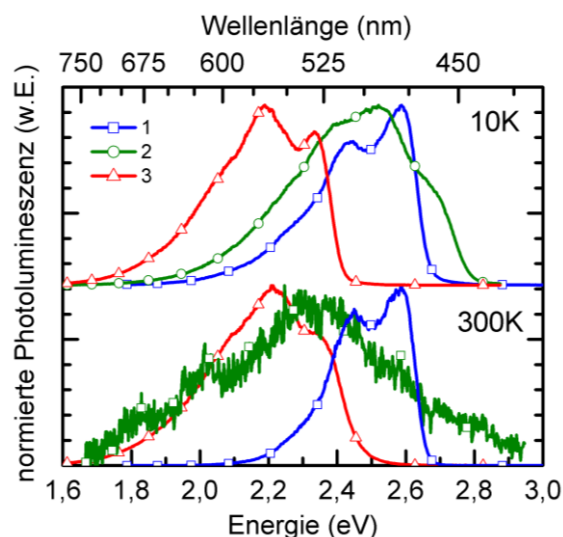
Eine gängige Methode, um blaue, phosphoreszierende Emitter zu erhalten, liegt folglich in der Verringerung der Konjugation der chromophoren Liganden, woraus  $\pi\pi^*$  Übergänge mit hoher Energie resultieren. Dabei kann es jedoch dazu kommen, dass sich das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) nicht mehr länger auf dem chromophoren Ligand, sondern auf dem Hilfsligand befindet (Abbildung 44b). Solch eine direkte Beteiligung der Orbitale des Hilfsliganden bei der Bildung des niedrigsten Triplettzustandes wurde bereits in der Literatur beschrieben. Dabei konnte gezeigt werden, dass dieser Effekt auch gezielt für die Farbeinstellung der Emission eingesetzt werden kann, wenn die Hilfsliganden ebenfalls als Chromophore agieren.<sup>176-178</sup> Da Hilfsliganden jedoch üblicherweise nicht als Emitter fungieren sollen, führt diese Verschiebung der Lage des LUMO zu geringerer Absorption und damit zu niedrigen Emissionsintensitäten. Um diesen Verlust zu vermeiden muss der effizienzmindernde Prozess unterbunden werden, indem zum Beispiel Hilfsliganden mit einer möglichst großen  $\pi\pi^*$ -Lücke bzw. hohem LUMO eingesetzt werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei von der Firma CIBA (BASF) zur Verfügung gestellte Ir-Komplexe auf ihre Phosphoreszenzeigenschaften hin untersucht. Diese heteroleptischen Komplexe besitzen zwar den gleichen Picolinat- (pic) Hilfsligand, unterscheiden sich jedoch in ihrem Hauptligand (Abbildung 45). Der gut charakterisierte, blau emittierende Komplex Flrpic (Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium, Material 1) diente dabei als Referenzmaterial.



**Abbildung 45:** Chemische Strukturen des Ir-Komplexes Flrpic (Bis(4,6-difluorophenylpyridinato-N,C2)picolinatoiridium) und zwei weitere Komplexe (Materialien 2 und 3), die von CIBA bereitgestellt wurden. Die Iridiumkomplexe unterscheiden sich in ihren Hauptliganden, haben jedoch den gleichen Picolinat-Hilfsligand (rot dargestellt).

In Abbildung 46 sind die Phosphoreszenzspektren der Materialien 1 bis 3 in Filmen aus einer Polystyrolmatrix mit 2 wt% Komplexen exemplarisch bei 10 K und 300 K gezeigt. Bei 10 K zeigen alle Materialien eine starke und gut strukturierte Emission. Die Materialien 2 und 3 emittieren auf Grund ihrer verschiedenen chromophoren Hauptliganden dabei im blauen bzw. grünen Bereich. Bei Raumtemperatur ist dagegen für Material 2 fast kein Phosphoreszenzsignal mehr detektierbar, wobei die Struktur des Spektrums stark verbreitert und rotverschoben ist. Dieses Material ist demnach bei Raumtemperatur ein deutlich ineffizienterer Emmitter als Material 3 und damit wenig geeignet für OLED-Anwendungen.



**Abbildung 46:** Gezeigt sind die auf die maximale Intensität normierten Phosphoreszenzspektren der Materialien 1-3 in einem Film aus 2 wt% Komplex in Polystyrol bei 10 K (oben) und 300 K (unten).

Über die in Teilarbeit E (Iridium-Komplexe) beschriebenen, zusätzlichen temperaturabhängigen Messungen konnte gezeigt werden, dass die Relaxation der Exzitonen im blauen Emmitter aus zwei verschiedenen Zuständen erfolgt, welche durch einen temperaturaktivier-

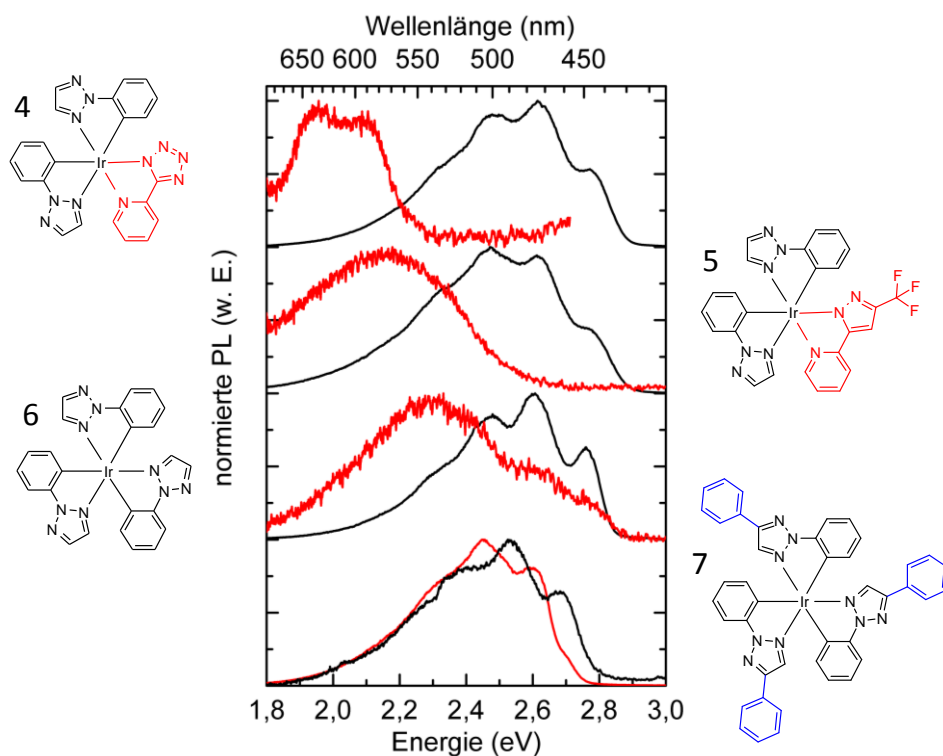
ten Prozess bestimmt werden. Berechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ergaben außerdem, dass das LUMO in Material 2 hauptsächlich auf dem Hilfsligand lokalisiert ist und nicht auf dem konjugierten Ligand wie im grünen Emitter. Es findet demnach, wie bereits beschrieben, Ladungstransfer vom Metall auf den Hilfsliganden und nicht auf die chromophoren Hauptliganden statt (Abbildung 44b), wodurch die Effizienz von Material 2 deutlich verringert ist.

Um den durch den Hilfsliganden ausgelösten, nichtstrahlenden Zerfallsprozess zu reduzieren gibt es zwei Ansätze. Zum einen kann der Hilfsligand durch einen passenderen ausgetauscht werden, zum anderen kann an Stelle dessen ein weiterer Hauptligand eingebaut werden, wodurch ein homoleptischer Komplex entsteht.

Um einen geeigneten Hilfsliganden zu finden wurden zunächst von einer Vorauswahl an 40 der Firma CIBA zur Verfügung stehenden Materialien deren HOMO, LUMO und Triplett-niveaus mit Hilfe des Programms *Gaussian 09* berechnet. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden zwei Liganden ausgewählt, deren LUMO und Triplettenergie im Vergleich zum ursprünglichen pic-Liganden deutlich erhöht sind (Komplex 4 und 5, Abbildung 47).

Nach den Rechnungen werden in beiden Fällen wie gewünscht die niedrigsten angeregten Triplettzustände durch Übergänge auf den Hauptliganden dominiert, Übergänge auf den Hilfsliganden spielen dagegen erst ab höheren angeregten Triplettzuständen eine Rolle (Details siehe Teilarbeit E (Iridium-Komplexe)). Die Materialien wurden von der Firma CIBA synthetisiert und von mir wiederum auf ihre Emittereigenschaften hin untersucht (Abbildung 47).

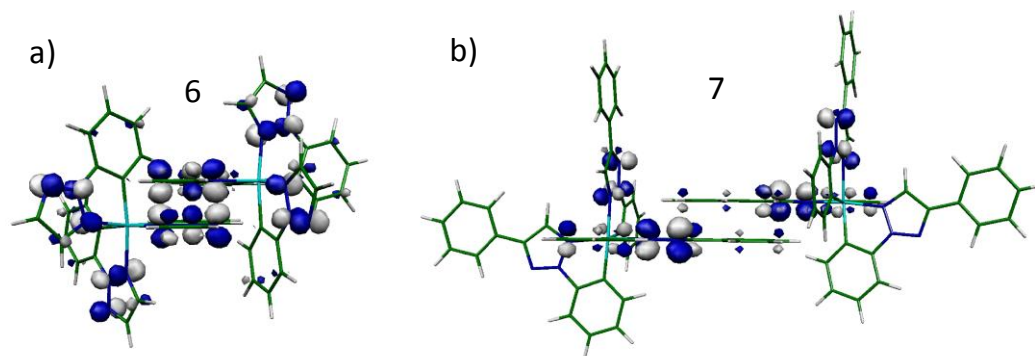
Entgegen der Berechnungen zeigen die Emissionsspektren der beiden Materialien 4 und 5 bei Raumtemperatur statt der erwarteten blauen Phosphoreszenz eine deutliche Verschiebung des emittierten Lichtes zu niedrigerer Energie (Abbildung 47). Die Phosphoreszenzlebenszeit dieser Emission ist deutlich erhöht und hat eine schlechte Quantenausbeute. Bei Raumtemperatur reicht die vorhandene Aktivierungsenergie demnach aus um einen ineffizient emittierenden, zu niedrigerer Energie verschobenen Zustand zu populieren. Bei tiefen Temperaturen reicht dagegen die Energie nicht aus um ihn zu besetzen. Die als Ersatz verwendeten Hilfsliganden sind demnach ebenfalls nicht geeignet, um die Effizienz der blau emittierenden Ir-Komplexe bei Raumtemperatur zu verbessern.



**Abbildung 47:** Strukturen der Materialien 4-7, sowie deren im amorphen Film gemessene Phosphoreszenzspektren (2 wt% Komplex in einer Polystyrolmatrix) bei Temperaturen von 10 K (schwarz) und 300 K (rot). Der auf Grundlage der DFT-Rechnungen gewählte Hilfsligand in Material 4 und 5 ist in den chemischen Strukturen rot dargestellt. Die Materialien 6 und 7 sind homoleptische Komplexe, wobei in Material 7 zusätzlich der an den Hauptliganden gebundene Phenylring blau dargestellt ist.

Im zweiten Ansatz wurden die von CIBA synthetisierten homoleptischen Komplexe 6 und 7 analysiert (Abbildung 47). Durch die Vermeidung von Hilfsliganden können die durch sie hervorgerufenen, nichtstrahlenden Zerfallsprozesse ausgeschlossen werden. Das bei Raumtemperatur gemessene Phosphoreszenzspektrum von Material 6 zeigt jedoch ebenfalls eine breite, unstrukturierte Emission, die im Vergleich zum Spektrum bei 10 K rotverschoben ist (Abbildung 47). Bei Material 7, in dem die Liganden im Vergleich zu Material 6 jeweils noch durch einen sperrigen Phenylring modifiziert sind, ist die stark verbreiterte, rotverschobene und ineffiziente Emission dagegen nicht detektierbar. Der Unterschied zu Material 7 deutet darauf hin, dass in Komplex 6 die Effizienz vermutlich durch intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, z. B. durch Ausbildung von Excimeren, verringert ist. Mit Hilfe von Berechnungen der Lage des LUMO konnte gezeigt werden, dass eine Excimerbildung sterisch möglich ist. In Abbildung 48 wurden mögliche Anordnungen der Komplexe 6 und 7 für die LUMOs dargestellt. Für Material 7 ist die Wechselwirkung der Orbitale auf Grund der zusätzlichen sterischen Seitengruppen an den Liganden deutlich ungünstiger als in Material 6, weshalb die Excimerbildung kaum möglich ist.





**Abbildung 48:** Mögliche Ausbildung von Excimeren der Ir-Komplexe 6 (a) und 7 (b). Gezeigt sind die mit dem Programm *Gaussian 09* über Dichtefunktionaltheorie berechneten LUMOs für je zwei Komplexe.

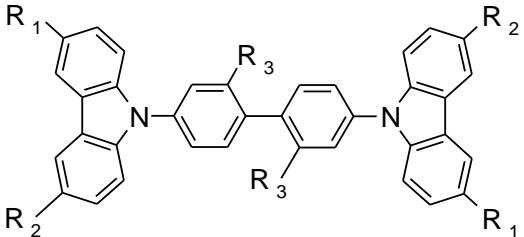
Die Ergebnisse zeigen, dass thermisch aktivierte Prozesse eine wichtige Rolle für die Effizienz von Emittlern spielen. So findet in Komplex 2 der MLCT-Übergang nicht mehr thermisch aktiviert auf den chromophoren Hauptliganden statt, sondern auf den schlechter emittierenden Hilfsliganden. Durch Austausch von Hilfsliganden konnte die Aktivierungsenergie für diesen Übergang zwar angehoben werden. Trotzdem blieb hauptsächlich der schwach emittierende Zustand bei Raumtemperatur bevölkert. Dieser effizienzmindern Transferweg kann durch die Verwendung analoger homoleptischer Komplexe verhindert werden. Es musste jedoch durch Substitution sterischer Gruppen die Bildung von Excimerzuständen eingeschränkt werden.

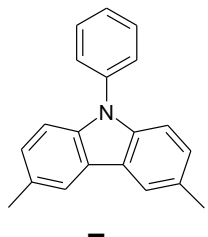
### 5.2.3 Triplettexcimeremission in CBP-Derivaten

Für effiziente OLEDs werden nicht nur gute Emmitter benötigt, sondern auch geeignete Matrixmaterialien, in welche erstere eingebettet werden. Idealerweise finden in diesen *Host*-Materialien der Ladungsträgertransport, die Ladungsträgerrekombination und der Energietransfer zum Emmitter statt. Um dabei unerwünschten Energietransfer auf das Matrixmaterial zu vermeiden, werden Matrixmaterialien mit hohen Triplett-niveaus benötigt. Häufig werden auf Grund ihrer guten Lochleitfähigkeit Carbazolderivate wie CBP (4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl) verwendet. Hier wurden die energetischen und photophysikalischen Eigenschaften zweier Serien an CBP-Derivaten, bei denen die  $\text{CH}_3$ - bzw.  $\text{CF}_3$ -Substituenten systematisch variiert wurden (Abbildung 49), spektroskopisch und mittels quantenchemischer Rechnungen analysiert und mit den Eigenschaften der kleinsten Einheit, dem N-phenyl-3,6-dimethylcarbazol (Material 7) verglichen. Die Derivate wurden durch Dr. Pamela Schrögel (Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth) hergestellt. Die erhaltenen Derivate zeigten auf Grund ihrer Substitutionen amorphe Eigenschaften und eine hohe Glasübergangstemperatur.<sup>179</sup>

CBP		1 (CDBP)	2	3	4	5	6
R <sub>1</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
R <sub>2</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
R <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

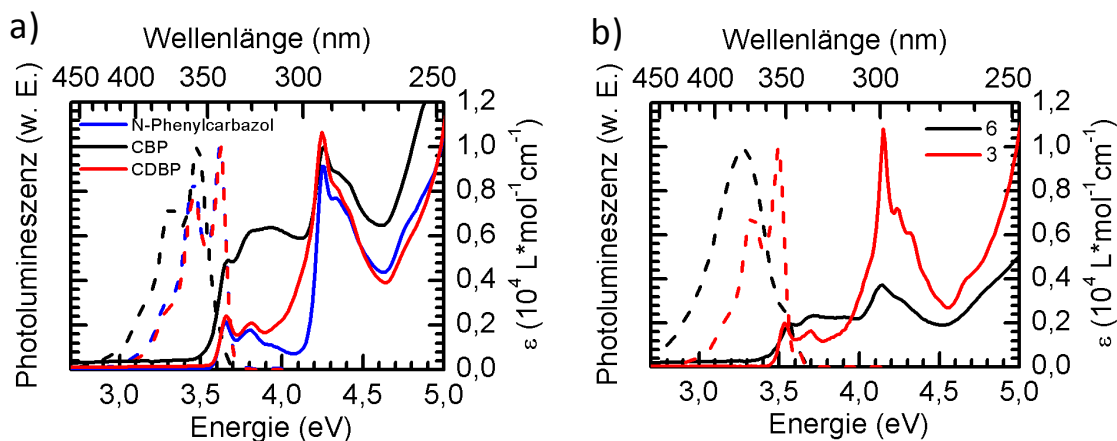




**7**

Abbildung 49: Chemische Struktur von 4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl (CBP) und dessen Derivaten (1-6), die sich durch ihre Substituenten unterscheiden, sowie die Struktur von N-phenyl-3,6-dimethylcarbazol (7). Zur Erstellung der chemischen Strukturen wurde das Programm MDL ISIS<sup>TM</sup>/Draw 2.5 verwendet.

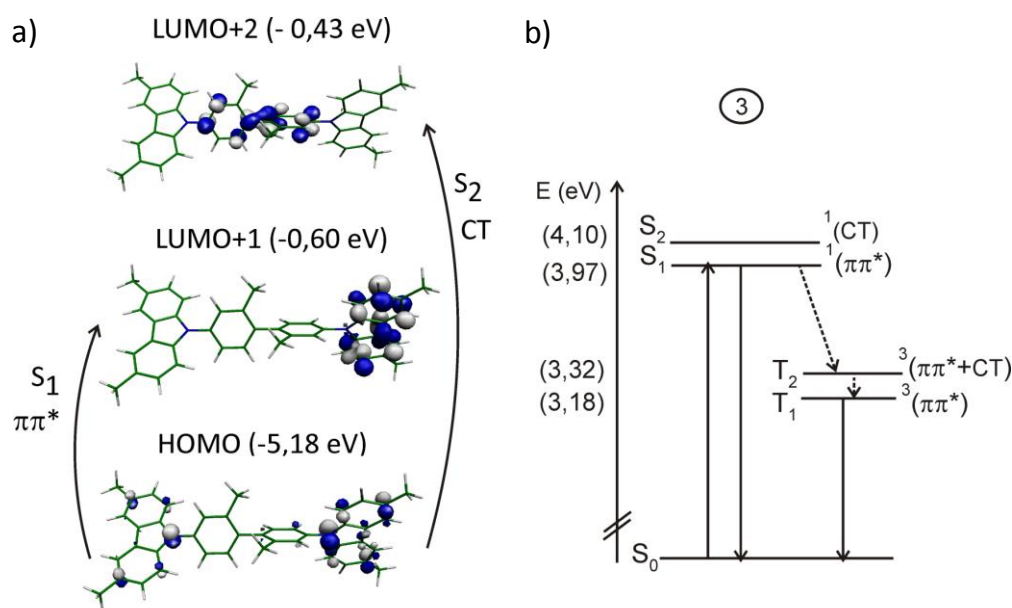
Die Einführung der Substituenten an der zentralen Biphenyleinheit führt im Allgemeinen zu unterschiedlich stark ausgeprägter Torsion und kann genauso wie Substitutionen am Carbazol die Konjugation des Moleküls und damit die spektroskopischen Eigenschaften beeinflussen. Tatsächlich ergeben sich dabei zwischen den Derivaten und dem Ausgangsmaterial CBP Unterschiede. Um den Einfluss von Torsion zu verstehen, wurden zunächst die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Materialien in CBP, CDBP und N-phenyl-3,6-dimethylcarbazol (Material 7) gemessen. In Abbildung 50a sind die entsprechenden Spektren gezeigt. CDBP unterscheidet sich nur durch Methylgruppen an der 2,2'-Position an der zentralen Biphenyleinheit. Die DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass sich durch diese Methylgruppen die Torsion in der Grundzustandsgeometrie zwischen den zentralen Phenylringen von 33° auf 81° erhöht. Trotz der unterschiedlichen Grundzustandsgeometrien unterscheiden sich die Absorptionsspektren in Lösung vor allem durch eine deutlich höhere molare Extinktion im ersten Absorptionsband, welches sich jedoch bei der gleichen Energie befindet. CDBP und N-Phenylcarbazol zeigen eine sehr hohe Ähnlichkeit in molarer Extinktion bei Energie und vibronischer Struktur. Gleichzeitig ergibt sich auch eine sehr hohe Übereinstimmung der Fluoreszenzspektren in Lösung. Die Einführung von Torsion durch die Methylgruppen am zentralen Biphenyl reduziert also die Konjugation zwischen den zwei Teilen des Moleküls, so dass die optischen Übergänge in CDBP durch die getrennten N-Phenylcarbazoleinheiten dominiert werden.



**Abbildung 50:** Absorptions- (—) und Fluoreszenzspektren (---) bei Raumtemperatur von a) CBP, CDBP und N-Phenylcarbazol in  $10^{-5}$  M Cyclohexanlösung und b) für die Materialien 3 und 6.

Im Gegensatz zu den elektronenreichen Methylgruppen ziehen Trifluormethylgruppen Elektronendichte aus dem konjugierten  $\pi$ -Elektronensystem der zentralen Phenylringe. Die dabei hervorgerufenen Veränderungen in der Absorption und Fluoreszenz sind exemplarisch für die Materialien 3 und 6 in Abbildung 50b dargestellt. Für die  $\text{CF}_3$ -substituierten Materialien (4-6) ergibt sich im Vergleich zu den  $\text{CH}_3$ -substituierten Materialien (1-3) lediglich eine Verringerung der Extinktion im Absorptionsband bei 4,2 eV. Dagegen sind Emissionsenergie und Schwingungsstruktur stark verändert. Im Gegensatz zu den vibronischen Strukturen der Materialien 1-3 weisen Material 4-6 breite Spektren ohne vibronische Struktur auf.

Um den Einfluss der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CF}_3$ -Gruppen besser zu verstehen wurden von mir weitere DFT-Rechnungen bezüglich der Orientierung der Molekülorbitale und Energien der angeregten Zustände der Materialien 3 und 6 durchgeführt. Die Elektronendichten der HOMO und LUMO von Material 3 sind in Abbildung 51 dargestellt. Die durch die  $\text{CH}_3$ -Gruppen verursachte Torsion zwischen den zentralen Phenylringen führt zu einer Lokalisation der Elektronenwellenfunktion auf den Carbazoleinheiten. Dadurch sind HOMO und HOMO-1 bzw. LUMO und LUMO+1 fast vollständig entartet und nur durch 1 bis 2 meV voneinander getrennt. Der niedrigste angeregte Singulettzustand  $S_1$  wird hauptsächlich durch Übergänge von HOMO nach LUMO+1 und HOMO nach LUMO populierte. Im HOMO mischt das einzelne Elektronenpaar des Stickstoffs mit dem  $\pi$ -konjugierten System des Rings. Die zu  $S_1$  beitragenden Übergänge haben einen  $\pi\pi^*$ -Charakter. Erst der zweite angeregte Singulettzustand wird auch durch Übergänge mit auf der zentralen Biphenyleinheit lokalisierten Orbitalen populierte (HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2), welche deshalb einen starken Ladungstransfercharakter haben.



**Abbildung 51:** a) Über DFT-Rechnungen optimierte chemische Strukturen der relevanten Orbitale von Material 3. Die Energien der Orbitale bezogen auf die Vakuumniveaus sind ebenfalls angegeben. Die Pfeile beschreiben die Übergänge in  $S_1$  und  $S_2$  mit ihrem jeweils dominierenden  $\pi\pi^*$ - bzw. Ladungstransfer (CT)-Charakter. b) Schema der Singulett- und Triplettenergieniveaus von Material 3 auf Basis der DFT-Rechnungen. Gekennzeichnet ist neben den Energieniveaus der  $\pi\pi^*$ - bzw. Ladungstransfercharakter (CT) der involvierten Übergänge.

Im Gegensatz zu Material 3 besitzt Material 6 eine elektronenziehende  $\text{CF}_3$ -Gruppe an der Biphenyleinheit. Deshalb kann das auf der zentralen Biphenyleinheit lokalisierte Orbital zu niedrigerer Energie stabilisieren und das LUMO ausbilden (Abbildung 52). LUMO+1 und LUMO+2 sind ebenfalls auf der Biphenyleinheit lokalisiert. Erst noch höher angeregte Zustände haben Beiträge auf der Carbazoleinheit. Übergänge von dem auf der Carbazoleinheit lokalisierten HOMO auf das im Biphenylrest lokalisierte LUMO führen zu einem angeregten Singulettzustand mit einem starken intramolekularen Ladungstransfercharakter. Der zweite angeregte Singulettzustand  $S_2$  beinhaltet sowohl Carbazol-Carbazol basierte  $\pi\pi^*$ -Übergänge wie HOMO auf LUMO+3 als auch Carbazol-Biphenyl Ladungstransferübergänge.

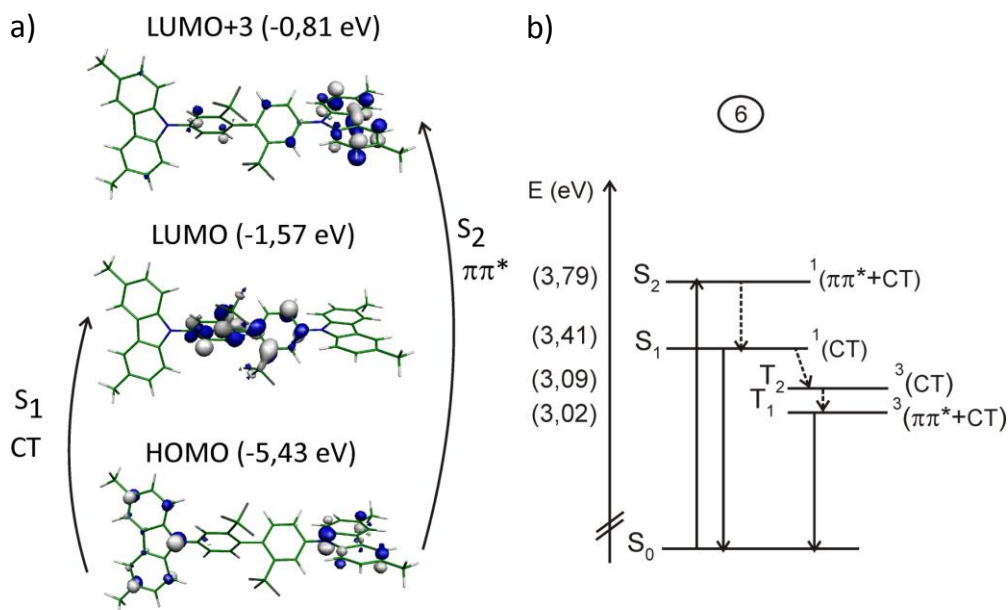
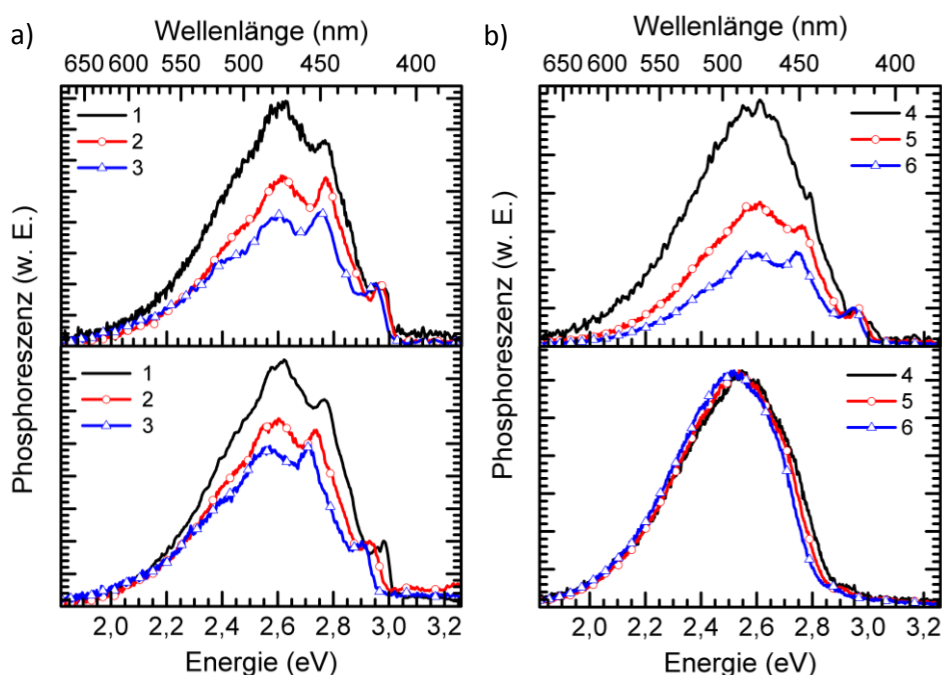


Abbildung 52: a) Über DFT-Rechnungen optimierte chemische Strukturen der relevanten Orbitale von Material 6. Die Energien der Orbitale bezogen auf die Vakuumniveaus sind ebenfalls angegeben. Die Pfeile beschreiben die Übergänge in  $S_1$  und  $S_2$  mit ihrem jeweils dominierenden  $\pi\pi^*$ - bzw. Ladungstransfer (CT)-Charakter. b) Schema der Singulett- und Triplettenergieniveaus von Material 6 auf Basis der DFT-Rechnungen. Gekennzeichnet ist neben den Energieniveaus der  $\pi\pi^*$ - bzw. Ladungstransfercharakter (CT) der involvierten Übergänge.

Anhand dieser Berechnungen können nun die Absorptions- und Emissionsspektren interpretiert werden. Absorption erfordert eine ausreichende Oszillatorenstärke. Für Material 3 erfolgt sie in den  $S_1$  und für Material 6 gleich in den  $S_2$ -Zustand. Der erste angeregte Singulettzustand in Material 6 kann nicht in der Absorption gesehen werden, da auf Grund des intramolekularen, ladungstransferbestimmten Übergangs  $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergänge kaum stattfinden. Die Relaxation in Form von Fluoreszenz erfolgt in Material 3 aus dem  $S_1$ -Zustand und zeigt eine klare Schwingungsstruktur (Abbildung 50). Im Gegensatz dazu findet in Übereinstimmung mit der *Kasha-Regel*<sup>180</sup> in Material 6 eine interne Konversion von  $S_2$  zu niedrigerer Energie  $S_1$  statt. Der intramolekulare Ladungstransfercharakter des  $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergangs verhindert die Schwingungsstruktur und verursacht die breite Emission.

Zusätzlich wurden auch die Phosphoreszenzspektren der Materialien in Festkörperlösung (10 wt% in PMMA) und reinem Film gemessen (Abbildung 53). In Festkörperlösung sind für jedes der Materialien zwei deutliche Maxima bei 2,95 und 2,76 eV, sowie ein breites bei 2,6 eV detektierbar. Die Intensität dieses breiten Peaks verringert sich dabei mit der Anzahl der Methylsubstituenten am Carbazol. Die Erhöhung der Konzentration von der 10 wt% Festkörperlösung mit PMMA zu reinem Film zeigt jedoch keinen Einfluss auf die Phosphoreszenzeigenschaften der methylsubstituierten Materialien und die vibronische Struktur ist klar erkennbar (Abbildung 53a).



**Abbildung 53:** Emissionspektren aufgenommen bei 10 K nach einer Verzögerungszeit von 500 ns zum Laserpuls und einer Integrationszeit von 60 ms a) für die CH<sub>3</sub>-substituierten Materialien 1-3 und b) für die CF<sub>3</sub>-substituierten Materialien 4-6, jeweils in einer 10 wt% Festkörperlösung in PMMA (oben) und in reinem Film (unten). Die Spektren wurden auf den Peak höchster Energie bei 2,95 eV normiert.

Im Gegensatz dazu ist im reinen Film der CF<sub>3</sub>-substituierten Materialien nur noch der Anteil der breiten Struktur zu sehen (Abbildung 53b). Um die beiden Beiträge, die strukturierte und die unstrukturierte Emission, zu trennen wurden die jeweiligen Phosphoreszenzspektren von Material 6 nach Skalierung auf den niederenergetischen Ausläufer voneinander abgezogen. Nach Subtraktion der Spektren im reinen Film mit dem in einer PMMA-Matrix ergibt sich ein Differenzspektrum, das dem Phosphoreszenzspektrum des N-Phenylcarbazols, also der unsubstituierten Hälfte des Moleküls, sehr ähnlich ist (Abbildung 54). Die Emission der Materialien ergibt sich demnach aus einer Überlagerung der gut strukturierten Carbazolphosphoreszenz mit einem 0-0-Peak bei 2,95 eV und einer unstrukturierten Emission bei 2,5-2,6 eV.

Die relativen Beiträge dieser breiten Emission verringern sich zum einen mit Zunahme der Substituenten am Carbazol. Zum anderen nimmt diese Emission durch Verdünnung in einer Festkörperlösung in PMMA stark ab bzw. verschwindet ganz, so dass nur noch die klar strukturierte Emission sichtbar ist. Das deutet auf eine intermolekulare Wechselwirkung hin. Da außerdem in den Absorptionsspektren kein korrespondierendes Signal detektierbar ist, kann sie einem Excimer zugeordnet werden (Abschnitt 2.4).

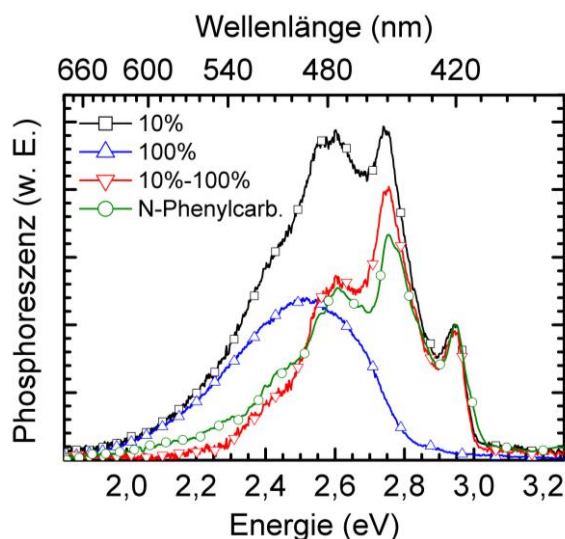


Abbildung 54: Phosphoreszenzspektren von Material 6 bei 10 K in reinem Film (100 %, blaue Linie) und in einer 10 wt% Festkörperlösung in PMMA (10 %, schwarze Linie), normiert auf das erste Maximum der Emission, sowie das sich daraus ergebende Differenzspektrum zwischen reinem Film und Festkörperlösung (rote Linie). Zum Vergleich ist das 10 K Phosphoreszenzspektrums von N-Phenylcarbazol im reinen Film (grüne Linie) gezeigt.

Auch von anderen Carbazolderivaten wie N-Arylcarbazol oder N-Alkylcarbazol ist bekannt, dass sie eine Tendenz zur Ausbildung von Excimeren haben.<sup>52-55, 181-191</sup> Deshalb wurden die hier gemessenen Spektren mit Literaturdaten anderer Carbazole verglichen. Grundsätzlich wird zwischen zwei Arten von Excimeren unterschieden.<sup>52</sup> Carbazole, die nur mit einem Phenylring überlappen, werden als „*partial overlap excimers*“ bezeichnet.<sup>52, 184</sup> Tani *et al.* konnte über chemische Verknüpfung zweier Carbazole eine solche Überlappung erzeugen und damit zeigen, dass die Fluoreszenzspektren dieses Excimers unstrukturiert sind, die Phosphoreszenz dagegen eine vibronische Struktur aufweist.<sup>52</sup> Überlappen die Carbazole vollständig, spricht man von einem „*sandwich excimer*“. Für eine durch kovalente Bindungen erzeugte Sandwichstruktur zeigen dann Fluoreszenz und Phosphoreszenz keine vibronische Struktur mehr.<sup>52, 184, 192</sup> Die von den Materialien 4-6 gebildeten Triplettexcimere sind demnach auf zwei Carbazoleinheiten lokalisiert und haben eine Sandwich-Konfiguration. Diese Excimerbildung hängt also nicht nur vom Vorhandensein, sondern auch von den Eigenschaften der Substituenten ab.



## 6. Literaturverzeichnis

- 1 L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, and A. Köhler, Phys. Rev. B **78**, 045210 (2008).
- 2 I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L. Sudha Devi, P. Heremans, H. Bässler, and A. Köhler, Phys. Rev. B **78**, 045211 (2008).
- 3 L. S. Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, and A. Köhler, Phys. Rev. B **78** (2008).
- 4 ([http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2006/light\\_fact.pdf](http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2006/light_fact.pdf)).
- 5 (EU Commission Regulation (EC) No 244/2009 of 18 March 2009: Ecodesign requirements for non-directional household lamps.).
- 6 S. Reineke, F. Lindner, G. Schwartz, N. Seidler, K. Walzer, B. Lussem, and K. Leo, Nature **459**, 234 (2009).
- 7 M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, Nature **395**, 151 (1998).
- 8 Y. Shao and Y. Yang, Adv. Mater. **17**, 2841 (2005).
- 9 F. Q. Guo, Y. G. Kim, J. R. Reynolds, and K. S. Schanze, Chem. Comm., 1887 (2006).
- 10 C. Lungenschmied, G. Dennler, H. Neugebauer, S. N. Sariciftci, M. Glatthaar, T. Meyer, and A. Meyer, Solar Energy Materials and Solar Cells **91**, 379 (2007).
- 11 W. Y. Wong, et al., J. Am. Chem. Soc. **129**, 14372 (2007).
- 12 C. O'Donovan, J. Hynes, D. Yashunski, and D. Papkovsky, J. Mater. Chem. **15**, 2946 (2005).
- 13 J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999).
- 14 N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- 15 C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, Hoboken, NJ, 2005).
- 16 G. Hadzioannou and P. F. v. Hutten, *Semiconducting polymers : chemistry, physics and engineering* (Wiley-VCH, Weinheim; New York, 2000).
- 17 M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic processes in organic crystals and polymers* (Oxford University Press, New York, 1999).
- 18 M. Schwoerer and H. C. Wolf, *Organic molecular solids* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- 19 W. Brütting, *Physics of organic semiconductors* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- 20 N. J. Turro, *Modern molecular photochemistry* (Benjamin/Cummings Pub. Co., Menlo Park, Calif., 1978).
- 21 C. E. Mortimer, *Chemie - Das Basiswissen der Chemie*, Stuttgart, 2001).
- 22 M. S. Miao, P. E. Van Camp, V. E. Van Doren, J. J. Ladik, and J. W. Mintmire, J. Chem. Phys. **109**, 9623 (1998).
- 23 N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry* (University Science Books, Sausalito, 1991).
- 24 P. W. Atkins, J. De Paula, and M. Bär, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- 25 A. Köhler and H. Bässler, Materials Science & Engineering R-Reports **66**, 71 (2009).
- 26 S. P. A. McGlynn, T.; Kinoshita, M.; , *Molecular Spectroscopy of the Triplet State* (Prentice Hall, New Jersey, 1969).
- 27 W. Siebrand and D. F. Williams, J. Chem. Phys. **46**, 403 (1967).



- 28 M. Klessinger and J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules* (VCH, New York, NY [u.a.], 1995).
- 29 R. Englman and J. Jortner, *Molecular Physics* **18**, 145 (1970).
- 30 W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **47**, 2411 (1967).
- 31 I. n. Levine, *Quantum Chemistry* (Pearson Education, Inc., New York, 2009).
- 32 C. Schildknecht, *Iridium-Carben-Komplexe als Farbstoffe für tiefblaue organische Leuchtdioden* (Cuvillier Verlag, Göttingen, 2007).
- 33 Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer, Berlin, 2007).
- 34 M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature* **403**, 750 (2000).
- 35 C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Lamansky, M. E. Thompson, and R. C. Kwong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1622 (2001).
- 36 H. Bässler and A. Köhler, *Top Curr Chem DOI: 10.1007/128\_2011\_218* (2011).
- 37 P. Atkins and R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, Oxford, 2007).
- 38 A. Köhler and D. Beljonne, *Adv. Funct. Mater.* **14**, 11 (2004).
- 39 A. Köhler, J. S. Wilson, R. H. Friend, M. K. Al-Suti, M. S. Khan, A. Gerhard, and H. Bässler, *J. Chem. Phys.* **116**, 9457 (2002).
- 40 D. Beljonne, Z. Shuai, R. H. Friend, and J. L. Bredas, *J. Chem. Phys.* **102**, 2042 (1995).
- 41 Y. V. Romanovskii, A. Gerhard, B. Schweitzer, U. Scherf, R. I. Personov, and H. Bässler, *PHYS REV LETT* **84**, 1027 (2000).
- 42 D. Hertel, S. Setayesh, H. G. Nothofer, U. Scherf, K. Müllen, and H. Bässler, *Adv. Mater.* **13**, 65 (2001).
- 43 G. Hadzioannou and G. G. Malliaras, *Semiconducting polymers : chemistry, physics and engineering Vol. 2 [2]* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- 44 G. Hadzioannou and G. G. Malliaras, *Semiconducting polymers : chemistry, physics and engineering Vol. 1 [2]* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- 45 A. Köhler and J. Wilson, *Organic Electronics* **4**, 179 (2003).
- 46 M. Wohlgenannt and Z. V. Vardeny, *Journal of Physics-Condensed Matter* **15**, R83 (2003).
- 47 W. Y. Wong, *Macromol Chem Phys* **209**, 14 (2008).
- 48 A. Köhler, H. F. Wittmann, R. H. Friend, M. S. Khan, and J. Lewis, *Synth. Met.* **77**, 147 (1996).
- 49 A. Köhler, H. F. Wittmann, R. H. Friend, M. S. Khan, and J. Lewis, *Synth. Met.* **67**, 245 (1994).
- 50 J. B. Birks, *Reports on Progress in Physics* **38**, 903 (1975).
- 51 J. B. Birks, (1975).
- 52 K. Tani, Y. Tohda, H. Takemura, H. Ohkita, S. Ito, and M. Yamamoto, *Chem. Comm.*, 1914 (2001).
- 53 K. Tani, et al., *Chem. Lett.* **36**, 460 (2007).
- 54 H. Benten, J. Guo, H. Ohkita, S. Ito, M. Yamamoto, N. Sakumoto, K. Hori, Y. Tohda, and K. Tani, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10905 (2007).
- 55 J. J. Cai and E. C. Lim, *J. Phys. Chem.* **98**, 2515 (1994).
- 56 E. C. Lim, *Accounts of Chemical Research* **20**, 8 (1987).
- 57 G. D. Scholes, *Annual Review of Physical Chemistry* **54**, 57 (2003).
- 58 F. Schwabl, *Quantenmechanik für Fortgeschrittene* (Springer, Berlin, 2000).
- 59 D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- 60 H. Haken and H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer, Berlin, 2003).

- 61 M. Klessinger and J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*  
(VCH Publishers, New York, 1995).
- 62 V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*  
(Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011).
- 63 C. Serpa, L. G. Arnaut, S. J. Formosinho, and K. R. Naqvi, *Photochemical &*  
*Photobiological Sciences* **2**, 616 (2003).
- 64 S. H. Lin, W. Z. Xiao, and W. Dietz, *Phys. Rev. E* **47**, 3698 (1993).
- 65 G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, and P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3751  
(1989).
- 66 A. Köhler and H. Bässler, *J. Mater. Chem.* **21**, 4003 (2011).
- 67 A. S. Alexandrov and N. F. Mott, *Reports on Progress in Physics* **57**, 1197 (1994).
- 68 E. M. Conwell, *Physical Review* **103**, 51 (1956).
- 69 N. F. Mott, *Canadian Journal of Physics* **34**, 1356 (1956).
- 70 D. Pines, *Canadian Journal of Physics* **34**, 1379 (1956).
- 71 A. Miller and E. Abrahams, *Physical Review* **120**, 745 (1960).
- 72 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **24**, 966 (1956).
- 73 R. A. Marcus, *Reviews of Modern Physics* **65**, 599 (1993).
- 74 I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, H. Bässler, and S. Nespurek, *Phys. Rev. B* **67**, 224303  
(2003).
- 75 V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, and H. Bässler,  
*Chem. Phys.* **288**, 51 (2003).
- 76 K. Seki and M. Tachiya, *Phys. Rev. B* **65**, 14305 (2002).
- 77 H. Bässler, *Phys. Stat. Sol. B.* **175**, 15 (1993).
- 78 P. M. Borsenberger, R. Richert, and H. Bässler, *Phys. Rev. B* **47**, 4289 (1993).
- 79 T. Holstein, *Annals of Physics* **8**, 325 (1959).
- 80 T. Holstein, *Annals of Physics* **8**, 343 (1959).
- 81 D. Emin, *Advances in Physics* **24**, 305 (1975).
- 82 E. Gorhambergeron and D. Emin, *Phys. Rev. B* **15**, 3667 (1977).
- 83 D. Emin, *PHYS REV LETT* **32**, 303 (1974).
- 84 D. Emin and A. M. Kriman, *Phys. Rev. B* **34**, 7278 (1986).
- 85 R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. et Biophys. Acta* **811**, 265 (1985).
- 86 J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **64**, 4860 (1976).
- 87 N. R. Kestner, J. Logan, and J. Jortner, *J. Phys. Chem.* **78**, 2148 (1974).
- 88 V. G. Levich, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* **4**, 249 (1966).
- 89 J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, *Chemical Reviews* **104**, 4971  
(2004).
- 90 N. Liang, J. R. Miller, and G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 5353 (1990).
- 91 J. R. Miller, B. Pavlatos, R. Bal, and G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* **99**, 6923 (1995).
- 92 M. E. Sigman and G. L. Closs, *J. Phys. Chem.* **95**, 5012 (1991).
- 93 B. Movaghar and W. Schirmacher, *Journal of Physics C-Solid State Physics* **14**, 859  
(1981).
- 94 V. I. Arkhipov, I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, and H. Bässler, in *Semiconducting*  
*Polymers*, edited by G. Hadziioannou and G. G. Malliaras (Wiley-VCH, Weinheim,  
Germany, 2007), Vol. 1, p. 275.
- 95 J. C. deMello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, *Adv. Mater.* **9**, 230 (1997).
- 96 W. Demtröder, in *Springer-Lehrbuch* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin,  
Heidelberg, 2009).

- 97 P. K. H. Ho, J. S. Kim, N. Tessler, and R. H. Friend, *J. Chem. Phys.* **115**, 2709 (2001).
- 98 A. L. T. Khan, M. J. Banach, and A. Köhler, *Synth. Met.* **139**, 905 (2003).
- 99 A. L. T. Khan, P. Sreearunothai, L. M. Herz, M. J. Banach, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **69** (2004).
- 100 S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, Stoichef.Bp, and Schneide.Wg, *J. Chem. Phys.* **42**, 330 (1965).
- 101 M. J. T. Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A. Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., (Gaussian03, Revision C. 02., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004).
- 102 K. Capelle, *Braz J Phys* **36**, 1318 (2006).
- 103 D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density functional theory : a practical introduction* (Wiley, Hoboken, NJ [u.a.], 2009).
- 104 E. Engel and R. M. Dreizler, *Density functional theory : an advanced course* (Springer, Berlin [u.a.], 2011).
- 105 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **84**, 4524 (1986).
- 106 A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- 107 C. T. Lee, W. T. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- 108 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- 109 G. T. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. Van Gisbergen, J. G. Snijders, and T. Ziegler, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 931 (2001).
- 110 Ditchfie.R, W. J. Hehre, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54**, 724 (1971).
- 111 W. J. Hehre, Ditchfie.R, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56**, 2257 (1972).
- 112 Harihara.Pc and J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta* **28**, 213 (1973).
- 113 Harihara.Pc and J. A. Pople, *Molecular Physics* **27**, 209 (1974).
- 114 M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **76**, 163 (1980).
- 115 M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **77**, 3654 (1982).
- 116 R. C. Binning and L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry* **11**, 1206 (1990).
- 117 J. P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, and L. Radom, *J. Chem. Phys.* **107**, 5016 (1997).
- 118 V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **109**, 1223 (1998).
- 119 V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, and L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry* **22**, 976 (2001).
- 120 T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, New York, 1976).
- 121 P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).

- 122 P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985).  
123 W. R. Wadt and P. J. Hay, J. Chem. Phys. **82**, 284 (1985).  
124 T. Forster, Annalen Der Physik **2**, 55 (1948).  
125 D. Beljonne, et al., Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **99**, 10982 (2002).  
126 R. Richert, H. Bässler, B. Ries, B. Movaghar, and M. Grunewald, Phil. Mag. Lett. **59**, 95 (1989).  
127 C. Rothe and A. P. Monkman, Phys. Rev. B **68** (2003).  
128 B. Movaghar, M. Grunewald, B. Ries, H. Bässler, and D. Wurtz, Phys. Rev. B **33**, 5545 (1986).  
129 B. Movaghar, B. Ries, and M. Grunewald, Phys. Rev. B **34**, 5574 (1986).  
130 R. W. Munn and W. Siebrand, J. Chem. Phys. **52**, 47 (1970).  
131 J. Jortner, J. L. Katz, S. A. Rice, and S. I. Choi, Physical Review Letters **11**, 323 (1963).  
132 R. E. Parris, V. M. Kenkre, and D. H. Dunlap, PHYS REV LETT **87** (2001).  
133 J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Köhler, and R. H. Friend, J. Am. Chem. Soc. **123**, 9412 (2001).  
134 S. T. Hoffmann, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohriegl, H. Bässler, and A. Köhler, Phys. Rev. B **81** (2010).  
135 D. Y. Kim, D. W. Song, N. Chopra, P. De Somer, and F. So, Advanced Materials **22**, 2260 (2010).  
136 F. Laquai, G. Wegner, C. Im, A. Busing, and S. Heun, J. Chem. Phys. **123**, 074902 (2005).  
137 K. Tanaka, K. Inafuku, and Y. Chujo, Chem. Comm. **46**, 4378 (2010).  
138 Y. Y. Cheng, B. Fuckel, T. Khoury, R. G. C. R. Clady, M. J. Y. Tayebjee, N. J. Ekins-Daukes, M. J. Crossley, and T. W. Schmidt, J. Phys. Chem. Lett. **1**, 1795 (2010).  
139 S. Balushev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, and G. Wegner, PHYS REV LETT **97**, 143903 (2006).  
140 S. A. Bagnich and H. Bässler, Chem. Phys. Lett. **381**, 464 (2003).  
141 A. Monguzzi, R. Tubino, and F. Meinardi, Phys. Rev. B **77**, 155122 (2008).  
142 W. Staroske, M. Pfeiffer, K. Leo, and M. Hoffmann, PHYS REV LETT **98**, 197402 (2007).  
143 S. Reineke, G. Schwartz, K. Walzer, and K. Leo, Appl. Phys. Lett. **91**, 123508 (2007).  
144 F. X. Zang, T. C. Sum, A. C. H. Huan, T. L. Li, W. L. Li, and F. Zhu, Appl. Phys. Lett. **93**, 023309 (2008).  
145 Y. C. Luo and H. Aziz, Adv. Funct. Mater. **20**, 1285 (2010).  
146 M. Lebental, H. Choukri, S. Chenais, S. Forget, A. Siove, B. Geffroy, and E. Tutis, Phys. Rev. B **79**, 165318 (2009).  
147 M. Lehnhardt, T. Riedl, T. Rabe, and W. Kowalsky, Organic Electronics **12**, 486 (2011).  
148 S. T. Hoffmann, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohriegl, H. Bässler, and A. Köhler, Phys. Rev. B **81** (2010).  
149 C. Rothe and A. Monkman, Phys. Rev. B **65** (2002).  
150 B. Ries, H. Bässler, M. Grunewald, and B. Movaghar, Phys. Rev. B **37**, 5508 (1988).  
151 R. Richert, J. Chem. Phys. **113**, 8404 (2000).  
152 L. Kador, J. Chem. Phys. **95**, 5574 (1991).  
153 A. Dieckmann, H. Bässler, and P. M. Borsenberger, J. Chem. Phys. **99**, 8136 (1993).  
154 R. H. Young, Philosophical Magazine B-Physics of Condensed Matter Statistical Mechanics Electronic Optical and Magnetic Properties **72**, 435 (1995).

- 155 S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris, and A. V. Vannikov, *PHYS REV LETT* **81**, 4472 (1998).
- 156 J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, and J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1289 (1998).
- 157 G. D. Scholes, D. S. Larsen, G. R. Fleming, G. Rumbles, and P. L. Burn, *Phys. Rev. B* **61**, 13670 (2000).
- 158 S. C. J. Meskers, J. Hubner, M. Oestreich, and H. Bässler, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9139 (2001).
- 159 M. J. Walter and J. M. Lupton, *PHYS REV LETT* **103** (2009).
- 160 J. Gierschner, J. Cornil, and H. J. Egelhaaf, *Adv. Mater.* **19**, 173 (2007).
- 161 J. L. Bredas and R. Silbey, *Science* **323**, 348 (2009).
- 162 S. Barth, H. Bässler, U. Scherf, and K. Mullen, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 147 (1998).
- 163 D. V. Makhov and W. Barford, *Phys. Rev. B* **81**, 165201 (2010).
- 164 A. Tilgner, H. P. Trommsdorff, J. M. Zeigler, and R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **96**, 781 (1992).
- 165 L. Q. Chen, H. You, C. L. Yang, X. W. Zhang, J. G. Qin, and D. G. Ma, *J. Mater. Chem.* **16**, 3332 (2006).
- 166 O. Mirzov and I. G. Scheblykin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5569 (2006).
- 167 T. Pauck, H. Bässler, J. Grimme, U. Scherf, and K. Mullen, *Chem. Phys.* **210**, 219 (1996).
- 168 O. Narwark, S. C. J. Meskers, R. Peetz, E. Thorn-Csanyi, and H. Bässler, *Chem. Phys.* **294**, 1 (2003).
- 169 O. Narwark, A. Gerhard, S. C. J. Meskers, S. Brocke, E. Thorn-Csanyi, and H. Bässler, *Chem. Phys.* **294**, 17 (2003).
- 170 I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, G. Musiol, and H. Mühlig, *Taschenbuch der Mathematik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2008).
- 171 W. Barford and D. Trembath, *Phys. Rev. B* **80** (2009).
- 172 Y. Chi and P. T. Chou, *Chemical Society Reviews* **39**, 638 (2010).
- 173 S. Lamansky, et al., *Inorg. Chem.* **40**, 1704 (2001).
- 174 P. T. Chou and Y. Chi, *Chemistry-a European Journal* **13**, 380 (2007).
- 175 T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes, and S. R. Forrest, *Inorg. Chem.* **44**, 7992 (2005).
- 176 C. J. Chang, C. H. Yang, K. Chen, Y. Chi, C. F. Shu, M. L. Ho, Y. S. Yeh, and P. T. Chou, *Dalton Trans.*, 1881 (2007).
- 177 I. Avilov, P. Minoofar, J. Cornil, and L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8247 (2007).
- 178 T. H. Kwon, et al., *Organometallics* **24**, 1578 (2005).
- 179 P. Schrögel, A. Tomkeviciene, P. Strohriegl, S. T. Hoffmann, A. Köhler, and C. Lennartz, *J Mater Chem* **21**, 2266 (2011).
- 180 M. Kasha, *Discussions of the Faraday Society*, 14 (1950).
- 181 W. Klöpffer, *Acs Symposium Series* **358**, 264 (1987).
- 182 W. Klöpffer and D. Fischer, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, 43 (1973).
- 183 P. C. Johnson and H. W. Offen, *J. Chem. Phys.* **55**, 2945 (1971).
- 184 L. Qian, D. Bera, and P. H. Holloway, *J. Chem. Phys.* **127** (2007).
- 185 E. L. Williams, K. Haavisto, J. Li, and G. E. Jabbour, *Adv. Mater.* **19**, 197 (2007).
- 186 R. D. Burkhart, N. I. Jhon, and S. Boileau, *Macromolecules* **24**, 6310 (1991).
- 187 A. A. Abia and R. D. Burkhart, *Macromolecules* **17**, 2739 (1984).

- 
- <sup>188</sup> H. Katayama, K. Hisada, M. Yanagida, S. Ohmori, S. Ito, and M. Yamamoto, Thin Solid Films **224**, 253 (1993).
- <sup>189</sup> H. Shimizu, Y. Kakinoya, K. Takehira, T. Yoshihara, S. Tobita, Y. Nakamura, and J. Nishimura, Bulletin of the Chemical Society of Japan **82**, 860 (2009).
- <sup>190</sup> J. J. Cai and E. C. Lim, J. Chem. Phys. **97**, 3892 (1992).
- <sup>191</sup> W. Klöpffer, Berichte Der Bunsen-Gesellschaft Fur Physikalische Chemie **73**, 864 (1969).
- <sup>192</sup> G. W. Haggquist and R. D. Burkhart, J. Phys. Chem. **97**, 2576 (1993).

## Teilarbeiten

### 7. Publikationsliste

- A. Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegl, P.; Bässler, H.; Köhler, A., Triplet energy transfer in conjugated polymers. III. An experimental assessment regarding the influence of disorder on polaronic transport., *Phys. Rev. B* **2010**, 81, (165208).
- B. Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; M.; Scherf, Bässler, H.; Köhler, A., Triplet-Triplet-Annihilation in a series of poly-*p*-phenylene derivatives, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, (8417)
- C. Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegl, P.; Bässler, H.; Köhler, A., Spectral diffusion in poly(para-phenylene)-type polymers with different energetic disorder, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, (115103).
- D. Hoffmann, S. T.; Bässler, H.; Köhler, A., What Determines Inhomogeneous Broadening of Electronic Transitions in Conjugated Polymers? *J. Phys. Chem. B* **2010**, 51, (17037)
- E. Hoffmann, S. T.; Albuquerque, R. Q.; Wolleb H.; Murer P.; Pretot, R.; Köhler, A., On the role of ancillary ligands in controlling the efficiency of blue phosphorescent dopants *Chem. of Mater.* **2011**, xx, (xxxxx) submitted
- F. Hoffmann, S. T.; Schrögel, P.; Rothmann, M.; Albuquerque, R. Q.; Strohriegl, P.; Köhler, A., Triplet Excimer Emission in a Series of 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-2,2'-biphenyl Derivatives, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, (414)
- G. Schrögel, P.; Tomkeviciene, A; Strohriegl, P.; Hoffmann, S. T.; Köhler, A.; Lennartz C., A series of CBP-derivatives as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *J. Mat. Chem.* **2011**, 21, (2266)





## 8. Publikationen

### 8.1 Darstellung des Eigenanteils der Teilarbeiten

- A Die Materialien DOOPPP und PIF wurden von Jan-Moitz Koenen synthetisiert und zur Verfügung gestellt. MeLPPP wurde von Dr. Michael Forster zur Verfügung gestellt und das PF2/6 Dimer und Trimer von Irene Bauer synthetisiert nach einer Vorschrift von Esther Scheler. Die Daten des Platin Polymers wurden aus von Lekshmi Sudha Devi gemessenen Spektren ausgewertet. Alle sonst beschriebenen Messungen und Charakterisierungen wurden von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde von Anna Köhler und mir verfasst. Heinz Bässler war an der Diskussion der Ergebnisse beteiligt.
- B Die Theorie wurde von Heinz Bässler aufgestellt und alle beschriebenen Messungen von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde von Heinz Bässler, Anna Köhler und mir verfasst. Das PF2/6 Dimer und Trimer wurden von Irene Bauer synthetisiert.
- C Die Materialien DOOPPP und PIF wurden von Jan-Moitz Koenen synthetisiert und zur Verfügung gestellt. MeLPPP wurde von Dr. Michael Forster zur Verfügung gestellt und das PF2/6 Trimer von Irene Bauer synthetisiert nach einer Vorschrift von Esther Scheler. Alle beschriebenen Messungen wurden von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde von Anna Köhler, Heinz Bässler und mir verfasst.
- D Die Messdaten zur Analyse von heptyl-OPVN und heptoxy-OPVN wurden von Narwark *et al.* entnommen<sup>168, 169</sup> und die Messwerte der MeLPPP Oligomere von Pauck *et al.*<sup>167</sup>. Alle weiteren beschriebenen Messungen wurden von mir durchgeführt und ausgewertet. Das Manuskript wurde von Anna Köhler, Heinz Bässler und mir verfasst.
- E Die beschriebenen Iridium Komplexe wurden von CIBA synthetisiert und zur Verfügung gestellt. Die DFT Rechnungen wurden unter Hilfestellung von R. Q. Albuquerque von mir durchgeführt. Alle weiteren beschriebenen Messungen und Charakterisierungen wurden von mir durchgeführt. Das Manuskript wurde von Anna Köhler und mir verfasst.

- F Die  $\text{CH}_3$  und  $\text{CF}_3$  substituierten CBP Derivate wurden von Pamela Schrögel unter Hilfestellung von Michael Rothmann synthetisiert, sowie die Spektren in Cyclohexanlösung zur Verfügung gestellt. Das Manuskript wurde von Anna Köhler und mir verfasst und die Phosphoreszenzmessungen von mir durchgeführt. Analyse und Auswertung der Daten, sowie Durchführung der DFT Rechnungen wurden von mir ausgeführt. Rodrigo Albuquerque war an Diskussionen bezüglich der DFT Rechnungen beteiligt.
- G Die Materialien wurden von Pamela Schrögel unter Hilfestellung von Michael Rothmann synthetisiert. Das Skript selber wurde von Pamela Schrögel und Peter Strohmriegl geschrieben. Die Phosphoreszenzspektren wurden von mir gemessen und die Triplett-niveaus von mir ausgewertet und beschrieben.

## 8.2 Teilarbeit A (Triplettenenergietransfer)

Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegl, P.; Bässler, H.; Köhler, A.,

Triplet energy transfer in conjugated polymers. III. An experimental assessment regarding the influence of disorder on polaronic transport.

*Phys. Rev. B* **2010**, 81, (165208).



## Triplet energy transfer in conjugated polymers. III. An experimental assessment regarding the influence of disorder on polaronic transport

Sebastian T. Hoffmann,<sup>1</sup> Esther Scheler,<sup>2</sup> Jan-Moritz Koenen,<sup>3</sup> Michael Forster,<sup>3</sup> Ullrich Scherf,<sup>3</sup> Peter Strohriegel,<sup>2</sup> Heinz Bässler,<sup>4,1</sup> and Anna Köhler<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Experimental Physics, Department of Physics, University of Bayreuth, Bayreuth 95440, Germany

<sup>2</sup>Macromolecular Chemistry I, Department of Chemistry, University of Bayreuth, Bayreuth 95440, Germany

<sup>3</sup>Macromolecular Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany

<sup>4</sup>Physical Chemistry, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany

(Received 23 November 2009; revised manuscript received 1 April 2010; published 29 April 2010)

It is a general notion that, in organic semiconductors, the transport of electronic excitations, such as neutral excitons of singlet or triplet type and charge carriers, is controlled by both, polaron and disorder effects. For compounds with low energetic disorder triplet exciton diffusion can be described in the framework of Marcus-theory [see Sudha Devi *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 045210 (2008)], and a theoretical model for diffusion in more disordered compounds has been developed [see Fishchuk *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 045211 (2008)]. Here we experimentally demonstrate that such a modified Marcus-type model is suitable to describe triplet exciton transport in commonly used poly(*p*-phenylene)-type polymers and oligomers. In particular, we provide a *quantitative spectroscopic* assessment of the polaronic and the disorder contribution to triplet exciton transport as a function of conjugation length. Franck-Condon analyses of the phosphorescence spectra and temperature-dependent triplet diffusion combined with analytic transport theory demonstrate that, in contrast to charge carriers, Marcus-type jump rates with dominantly polaronic activation energies control the motion of triplet excitons above a transition temperature.

DOI: [10.1103/PhysRevB.81.165208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.165208)

PACS number(s): 78.66.Qn, 71.35.Aa, 72.25.Dc, 73.50.-h

### I. INTRODUCTION

Organic semiconductors are by now used commercially in various electronic devices such as solar cells, transistors, or light-emitting diodes (LEDs). In organic LEDs, a large fraction of the excited states are formed in a triplet spin state.<sup>1,2</sup> The diffusion of such triplet excitons to other phosphorescent emitters, to defect sites, or to other triplets (giving rise to triplet-triplet annihilation) therefore controls the efficiency of displays or lighting devices based on organic light emitting diodes.<sup>3,4</sup> Yet despite the prominent role of triplet exciton diffusion in organic semiconductor devices there are only few reports dedicated to the fundamental mechanism that control triplet transport in solid amorphous films.<sup>4-11</sup>

For excited states to transfer their energy from one site to another requires (i) some electronic coupling, (ii) sufficient (thermal) energy to overcome possible differences between the initial and final site energies that may arise due to energetic disorder in the amorphous film and, (iii), it requires a change in the configuration of the molecular backbone at the initial and final sites. While the electronic coupling between spin-singlet electrons is dominated by a dipole-dipole interaction (Förster-type transfer),<sup>12</sup> an orbital overlap mechanism such as exchange coupling (Dexter-type transfer) (Ref. 13) is required to provide the electronic coupling for triplet transfer.<sup>14</sup> The electronic coupling for both, singlets and triplets, has been investigated in some detail.<sup>12-15</sup> Extensive studies are also available on the effect of energetic disorder on triplet exciton diffusion. A theoretical description of time-dependent transport for both charged and neutral electronic excitations in random systems has been developed by Movaghar *et al.*<sup>16,17</sup> Subsequent gated phosphorescence studies in a benzophenone glass confirmed the notion that, in a

disordered density of states, triplet exciton transport is a dispersive hopping process.<sup>18</sup> Later on, Rothe and Monkman<sup>7</sup> applied that concept to triplet motion in polyfluorene films. These works were, however, only concerned with the disorder contribution to triplet diffusion. They did not consider the effects caused by the associated change in molecular geometry. This change in molecular configuration upon energy transfer represents a polaronic effect. It implies that the exciton drags the conformational distortion with it when it moves, i.e., that the excitation is a polaron exciton. Some authors have pointed out that the polaronic nature of the excitation should cause energy transfer to require an activation energy and thus to be temperature dependent,<sup>9,19-21</sup> yet we are not aware of detailed systematic experimental studies on this issue. In charge transport studies, there have been *theoretical* advances to incorporate both effects.<sup>22</sup> However, for charges it is notoriously difficult to experimentally distinguish disorder and polaron contributions to the temperature dependence of charge mobility because of the lack of independent information on the geometric reorganization energy associated with a charge.<sup>23</sup> Such complementary information can, however, be extracted from spectroscopic studies of triplet excitons that also couple via exchange interaction as charged carriers do. The intention of the present work is (i) to show that a theory for polaron transport in the presence of disorder is applicable to treat triplet transport in random systems, (ii) to quantitatively discriminate between polaron and disorder effects based upon phosphorescence spectroscopy, and (iii) to identify guiding principles for materials design regarding optimizing polaron or disorder contributions.

We have recently presented an experimental study on triplet diffusion in a Pt polymer that is characterized by a very

low degree of energetic disorder in an amorphous film, and we were able to show that a Holstein small polaron model can be used to quantitatively account for the temperature dependence of the diffusion (paper I).<sup>24</sup> In this model, energy transfer is considered to occur via a multiphonon hopping process down to a transition temperature below which the necessary thermal activation energy is no longer available so that tunneling prevails. The key point of the study is that the geometric reorganization energy  $\lambda$  deduced from the optical spectra can quantitatively account for the activation energy  $E_a$  of the triplet transport by  $E_a = \lambda/4$ , thus confirming the general approach of applying a polaron model. We note that above the transition temperature, the Holstein Small polaron model is mathematically identical to Marcus theory. In a subsequent work we presented an extended theoretical treatment in which the effects of energetic disorder are taken into account (paper II).<sup>25</sup> The thin films used in organic semiconductor devices are usually amorphous, and the associated spatial fluctuation of the dielectric polarization in the film causes the energy levels of the chromophores to vary statistically, leading to a Gaussian distribution of chromophore energies that is referred to as energetic disorder. Variations in the length of conjugated segments in polymer films can further add to the width of the variance  $\sigma$  of this distribution. While the theoretical expression was corroborated for the low-disorder Pt polymer, a *systematic experimental study* on a range of organic semiconductors, confirming the predicted effects of disorder on the triplet transport, has not yet been carried out.

In this work, we investigate the effect of energetic disorder and geometric relaxation on triplet state diffusion for two series of model compounds in which the conjugation length is varied systematically (Fig. 1). First, we compare four poly(*p*-phenylene)-based polymers (series I), where increasing possibilities for torsions along the chain increase the energetic disorder along the series (and concomitantly reduce the conjugation length), and second we compare polymer, trimer and dimer of a polyfluorene (series II) to establish the oligomer length dependence of the polaronic and disorder contributions. By doing so we provide experimental evidence for the applicability of a small polaron model that includes the effects of disorder to describe triplet exciton diffusion. In particular, we quantitatively compare the contribution of polaronic effects and disorders effects to triplet transfer.

We note that the model we employ does not specify on the nature of the electronic coupling, except that the coupling be weak enough for the transport be nonadiabatic. The results presented here are therefore applicable and of general importance for nonadiabatic transfer of any electronic excitation, be it a triplet state, singlet state or a charge carrier. The parameter that will change when extending the model to singlets or charges is the ratio of the polaronic and disorder contribution, as this is dependent on the details of the exciton-bath interaction for each relevant electronic state.<sup>26–30</sup>

## II. EXPERIMENTAL METHODS

The PF2/6 was received from American Dye Sources Ltd. (ADS), Canada, and has a molecular weight  $M_w$  of about 70

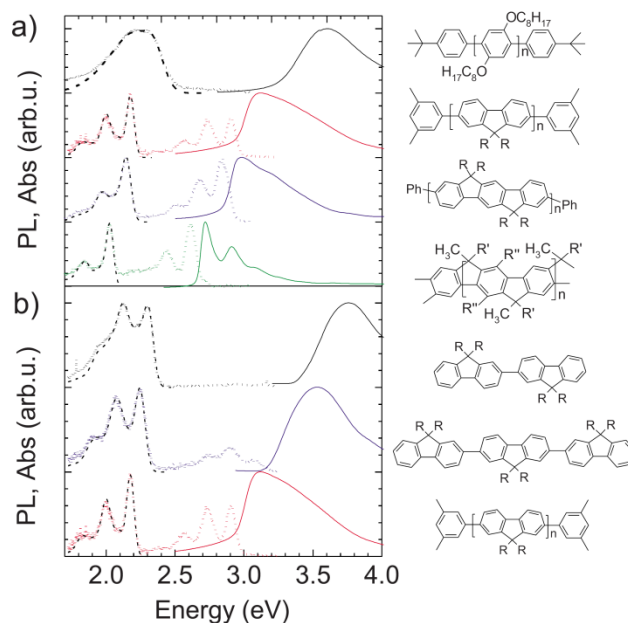


FIG. 1. (Color online) Absorption (solid line), photoluminescence (dotted line), and chemical structures (a) of DOOPPP, PF2/6, PIF, and MeLPPP (from top to bottom) and (b) of PF2/6 dimer, trimer, and polymer (from top to bottom) with  $R=2$ -ethylhexyl,  $R'=1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ , and  $R''=n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ . Franck-Condon fits to the phosphorescence spectra are also included.

kg/mol. MeLPPP, PIF and DOOPPP were synthesized as described in Refs. 31–33, with molecular weights  $M_w$  (and polydispersity index PDI) of 66 kg/mol (PDI=2.44), 400 kg/mol (PDI=2.60), and 24.5 kg/mol (PDI=1.69), respectively. The fluorene dimer and trimer were synthesized following a palladium catalyzed Suzuki cross coupling as detailed in Refs. 34 and 35. Optical measurements are taken on thin films of about  $115 \pm 15$  nm thickness, which were prepared by spin coating from toluene solutions (20 mg/ml) onto quartz (Spectrosil B) substrates. A Cary5000 ultraviolet-visible spectrometer was used to take the absorption spectra. Temperature-dependent luminescence spectra were taken as detailed in Ref. 36 with the sample placed in a continuous flow cryostat. In brief, 6 ns pulses at 355 nm (3.49 eV) with an excitation density of about  $280 \mu\text{J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  ( $60 \mu\text{J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  for MeLPPP) were used for excitation, and detection occurred with a time gated intensified charge coupled device (iCCD) camera at a delay time of 10 ms and a gate width of 80 ms. We note that the gate width and excitation density correspond to near steady-state conditions in the bimolecular regime. Franck-Condon progressions were carried out as described in detail by Khan *et al.*<sup>37</sup> for a polyfluorene polymer using the same Raman frequencies and the same refractive index. For the dimer and the trimer, the refractive index was shifted in energy to account for the higher optical gap.

## III. RESULTS

The mathematical derivation of our model is outlined in Ref. 25. Essentially, an expression for Holstein's small po-



TABLE I. Comparison of the disorder parameter  $\sigma$  and the activation energy  $E_a$  derived from a Franck-Condon analysis to the 10 K phosphorescence spectra (Fig. 1) and derived by fitting Eq. (1) to the temperature dependence of the triplet diffusion rate (Fig. 3). For 300 K, the contribution of disorder  $\sigma^2/4k_B T$  to the total effective activation energy  $E_{eff}$  are listed. For reference, the Huang-Rhys parameter  $S$  and the electronic coupling  $J$  are also included. The value for  $J$  is calculated on the premise that  $W_e = k_D$  and  $c = 1$ .

	From optical data (Fig. 1)			From diffusion data (Fig. 2)				
	$S$	$\sigma$ (meV)	$E_a$ (meV)	$\sigma$ (meV)	$E_a$ (meV)	$\sigma^2/4k_B T$ (meV)	$E_{eff}$ (meV)	$J$ (meV)
MeLPPP	0.93	$29 \pm 5$	$65 \pm 4$	$36 \pm 8$	$74 \pm 8$	$13 \pm 6$	$87 \pm 10$	$27 \pm 6$
PIF	0.97	$43 \pm 6$	$67 \pm 4$	$38 \pm 8$	$79 \pm 8$	$14 \pm 6$	$93 \pm 10$	$24 \pm 5$
PF2/6	1.05	$39 \pm 4$	$78 \pm 5$	$40 \pm 9$	$80 \pm 8$	$15 \pm 7$	$96 \pm 11$	$19 \pm 3$
DOOPPP	1.13	$70 \pm 5$	$81 \pm 5$	$69 \pm 9$	$86 \pm 9$	$46 \pm 12$	$131 \pm 15$	$8 \pm 1$
PF2/6	1.05	$39 \pm 4$	$78 \pm 5$	$40 \pm 9$	$80 \pm 8$	$15 \pm 7$	$96 \pm 11$	$19 \pm 3$
Trimer	1.38	$36 \pm 3$	$101 \pm 7$	$31 \pm 10$	$118 \pm 9$	$9 \pm 6$	$127 \pm 11$	$4.5 \pm 0.5$
Dimer	1.62	$34 \pm 3$	$118 \pm 8$	$26 \pm 8$	$165 \pm 13$	$7 \pm 4$	$172 \pm 14$	$2.0 \pm 0.2$

laron model is taken as derived by Emin,<sup>38</sup> where energetic differences between the initial and final site are explicitly taken into account. A high- and a low-temperature regime, divided by a transition temperature  $T_T$ , are considered separately. The low-temperature equation corresponds to a Miller-Abrahams model while the high-temperature expression is of a Marcus type. By applying an effective-medium approach, the energetic variations are expressed through the variance  $\sigma$  of the Gaussian density of states. The triplet transfer rate is then given by

$$W_e = \frac{J_0^2}{\hbar} \exp\left(-2\frac{a}{L}\right) \sqrt{\frac{\pi}{4E_a k_B T}} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T} - \frac{1}{8}\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right],$$

$$T \gg T_T, \quad (1)$$

$$W_e = v_0 \exp\left(-2\frac{a}{L}\right) \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\sigma}{k_B T}\right)^2\right], \quad T \ll T_T, \quad (2)$$

where  $a$  is an average distance between neighboring localized states,  $L$  is the effective triplet localization radius,  $v_0$  can be considered as an attempt-to-jump frequency, and  $J_0$  is a constant that relates to the electronic coupling.  $E_a$  is the activation energy in the absence of energetic disorder, i.e., it includes only polaronic contributions, and it is related to the geometric reorganization energy  $\lambda$  by  $E_a = \lambda/4$ .<sup>24</sup> According to Eqs. (1) and (2), the temperature dependence of triplet transfer is entirely determined through the parameters  $\sigma$  and  $\lambda$  that characterize the degrees of energetic disorder and geometric relaxation. In contrast to charges, for excitons, both parameters can be inferred from an analysis of the optical spectra. We shall now first derive  $\sigma$  and  $\lambda$  from the phosphorescence spectra and then compare this with the values we obtain by fitting Eqs. (1) and (2) to the temperature dependence of the triplet diffusion rate.

Figure 1 shows the chemical structures of the compounds, their thin-film absorption spectra and the emission spectra along with a Franck-Condon fit to the phosphorescence. The

absorption spectra are broad and show the expected bathochromic shifts due to an increase in conjugation length (series I) or oligomer length (series II). The emission spectra consist of two bands that are assigned to delayed fluorescence (centered around about 2.8 eV) and phosphorescence (at about 2.1 eV), respectively. This assignment is based on the fact that the high-energy band is identical to the prompt fluorescence except for the longer lifetime, and the low-energy band has similar vibrational spacing than the fluorescence, is separated by 0.7 eV from the fluorescence, has a lifetime exceeding 1 s at 10 K and resembles the phosphorescence spectra of closely related compounds.<sup>7,39</sup> The geometric reorganization energy  $\lambda$  simply corresponds to the vibrational relaxation energy,  $E_{rel}$ , that is connected with one excitation and one deexcitation process, i.e.,  $\lambda = 2E_{rel}$  (see paper I).<sup>24</sup> We can therefore derive the reorganization energy  $\lambda$  and the energetic disorder parameter  $\sigma$  by fitting a Franck-Condon progression to the 10 K phosphorescence spectra.  $E_{rel}$  is given by  $E_{rel} = \sum_i S_i \hbar \omega_i$ , where  $S_i$  is the Huang-Rhys parameter for the vibrational mode  $i$  with frequency  $\hbar \omega_i$ . The Franck-Condon fit and the experimental data agree well as can be seen in Fig. 1. The resulting values for the total Huang-Rhys parameter  $S = \sum_i S_i$ , the activation energy  $E_a$  and the disorder parameter  $\sigma$  are summarized in Table I. Along series I, i.e., from MeLPPP to DOOPPP, we observe an increase in both, the degree of energetic disorder as manifested in  $\sigma$  and the amount of geometric relaxation parameterized through  $E_a (= \lambda/4)$ . Qualitatively, this is already evident when merely considering the linewidth of the 0-0 phosphorescence peak (for  $\sigma$ ) and the relative intensity of the 0-1/0-0 peak (for  $\lambda$ ). Both effects are well understood and relate to the increase in the torsional degree of freedom along the series. In series II, we observe a decrease in the reorganization energy and an increase in the degree of energetic disorder with increasing oligomer length. The former reflects the larger delocalization of the excited-state wave function while the latter arises from a higher conformational variation for longer oligomers. The two sets allow us therefore to investigate compounds where the polaronic and disorder parameters  $\lambda$  and  $\sigma$  vary system-

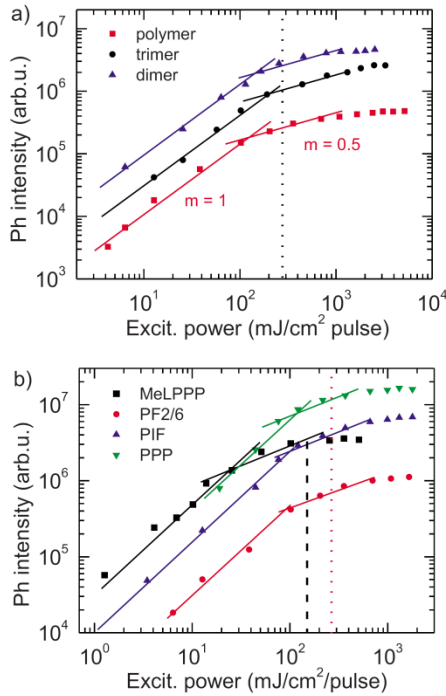


FIG. 2. (Color online) The dependence of the phosphorescence on the excitation power (a) PF2/6 dimer, trimer, and polymer and (b) for DOOPPP, PF2/6, PIF, and MeLPPP. The symbols correspond to experimentally measured data. The solid lines indicate slopes of 1 (monomolecular regime) and 0.5 (bimolecular regime). They serve as a guide to the eye. The dotted vertical line indicates the excitation power used for the data presented in the paper, except for MeLPPP where the excitation power used is indicated by a dashed line.

atically (in phase for set I and in opposite directions for set II) while the molecular backbone does not change its chemical nature.

We now require the temperature dependence of the triplet diffusion rate  $k_D$ , which can be inferred from the measurement of the phosphorescence lifetime in the bimolecular regime. Figure 2 shows the phosphorescence intensity as a function of the excitation power. The measurements presented in Fig. 1 and Fig. 3 were carried out with the excitation energies indicated in Fig. 2. This corresponds to the intensity where bimolecular recombination is already present, yet the concentration of triplets is not altered significantly by the recombination. In this regime, a triplet exciton may decay radiatively with a rate  $k_r$  or nonradiatively by internal conversion with a rate  $k_{ic}$ . We consider  $k_r$  and  $k_{ic}$  to be independent of temperature.<sup>40–43</sup> Furthermore, the triplet may decay nonradiatively through diffusion with a temperature-dependent rate  $k_D(T)$  to sites where it is quenched, such as sites with other triplets giving rise to triplet-triplet annihilation or defect sites. We consider the quenching rate to be fast compared to the diffusion process so that the rate of triplet quenching is limited by the temperature-dependent triplet diffusion rate  $k_D$ . Consequently, the lifetime  $\tau$  is a function of temperature, and it is given by  $\tau(T) = [k_r + k_{ic} + ck_D(T)]^{-1}$ , where  $c$  is a proportionality constant that depends on the concentration of triplets

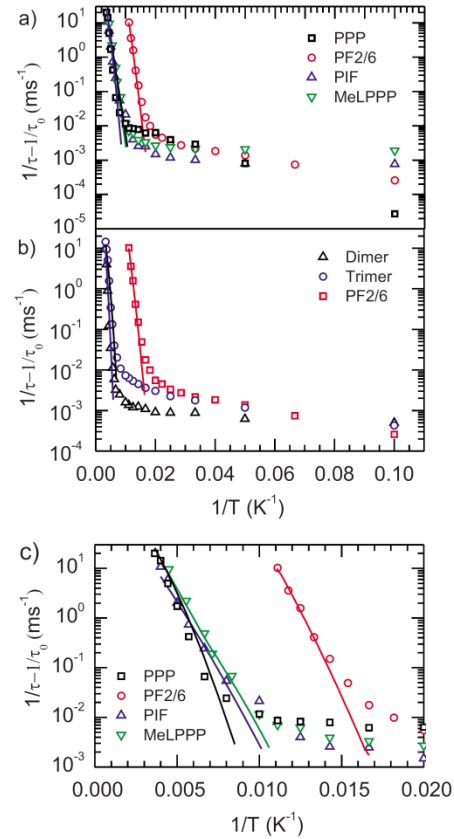


FIG. 3. (Color online) Arrhenius plot of the phosphorescence decay rate  $\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0}$  against inverse temperature (a) for the MeLPPP, PIF, PF2/6, and DOOPPP and (b) for the PF2/6 dimer, trimer, and polymer. Solid lines indicate fits of Eq. (1) to the high-temperature part yielding the parameters listed in Table I. A closeup of (a) is shown in (c), focusing on the  $1/T$  range of 0.0–0.02 1/K.

and quenchers. If we presume there is no triplet diffusion at 5 K, we obtain  $\tau(5\text{ K}) = [k_r + k_{ic}]^{-1} = \tau_0$ , so that the temperature dependence of  $k_D(T)$  can be determined experimentally according to  $k_D(T) = c[\tau(T)^{-1} - \tau_0^{-1}]$ . This is displayed in Fig. 3 as a function of inverse temperature and on a semilogarithmic scale. For all compounds we observe a low-temperature regime, where the triplet diffusion is only weakly temperature dependent, and a high-temperature regime that is characterized by a large activation energy. The transition between the two regimes is around  $100 \pm 50$  K with the higher temperatures for the more disordered compounds. From a fit of Eq. (1) to the high-temperature branch values for  $\sigma$  and  $E_a$  can be derived as well as for the pre-exponential factor  $J = J_0 \exp(-a/L)$  (Table I), except for multiplication by a constant.

#### IV. DISCUSSION

If we compare the  $\sigma$  and  $E_a$  values we obtained from the Franck-Condon analysis of the phosphorescence spectra with those inferred from fitting the temperature dependence of the triplet diffusion rate, we find excellent agreement for all the polymers. For the oligomers, the match is of a slightly lower



quality due to a less exact Franck-Condon fit,<sup>44</sup> yet it is still good. We take this result to be an experimental verification of the interplay between activated energy-transfer processes and static disorder, quantitatively consistent with the disorder-modified polaron model suggested in our paper II.<sup>25</sup> As already pointed out in Sec. I, these findings demonstrate that a theory for polaron transport in the presence of disorder, as first derived to describe charge-carrier mobility, is applicable to treat triplet exciton transport in amorphous organic semiconductors. This is consistent with a report by Closs *et al.*<sup>11</sup> who found that triplet transfer rates in polyphenyl systems could be correlated with the corresponding electron transfer rates. Moreover, for triplet excitons, information on the energy associated with the geometric rearrangement is available through Franck-Condon analysis of the phosphorescence spectra. It is therefore possible to assess the contribution of both, polaron and disorder effect in a quantitative fashion. This is in contrast to charge carriers where the polaron energy is spectroscopically elusive. As a side comment, we remark that in contrast to our results on amorphous films, for molecular crystals such as anthracene a Holstein small polaron model is not sufficient to account for the temperature dependence of triplet transport. Munn and Siebrand<sup>9</sup> report that a quadratic electron-phonon coupling needs to be taken into account.

We remind the reader that our model does not consider the nature of the electronic coupling between an initial and final transfer site. Rather is concerned with the change in molecular geometry that is associated with the transfer. Equations (1) and (2) should therefore also be applicable to singlet exciton diffusion (suitably adapted).<sup>45</sup> Singlet diffusion is usually treated in the framework of Förster-type resonance energy transfer, where the effects of disorder and coupling to low-energy phonons are usually implicitly included through the spectral overlap integral.<sup>26–30</sup> Equations (1) and (2) have been applied to and are in fact originally derived to describe the charge-carrier mobility at zero electrical field (with  $E_a$  in that case corresponding to half the polaron binding energy).<sup>46</sup> For charge carriers, however,  $E_a$  and  $\sigma$  are only accessible from the transport data, while for excitons, both transport and optical data can be taken as two independent ways to derive these parameters. In addition to confirming the theoretical approach, this is of some practical value, since it implies that a measurement of the phosphorescence spectrum readily provides the activation energy for triplet diffusion.

In order to further assess the relative contribution of polaronic effects and disorder effects to the triplet dynamics, it is useful to define an effective activation energy according to<sup>46</sup>

$$E_{eff} = -k_B \left\{ \frac{d[\ln(W_e)]}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right\} = E_a + \frac{1}{4} \frac{\sigma^2}{k_B T}. \quad (3)$$

$E_{eff}$  is the sum of the temperature-independent polaronic contribution  $E_a$  and a temperature-dependent disorder contribution. Table I includes the disorder contribution and total

activation energy for  $T=300$  K, where most devices are operated.

When comparing the polaronic and disorder contributions we are able to identify guiding principles for materials design. First we note that for short oligomers such as the PF2/6 dimer and trimer, disorder adds less than 10% to the total activation energy and is thus negligible. Second,  $\sigma$  becomes largest and  $E_a$  smallest in the polymer limit. Yet even for DOOPPP, the most disordered polymer we investigated, transport is dominated by the polaronic effects as is evident from an  $E_a$  of 86 meV compared to a disorder contribution of 46 meV. The lattice distortion associated with an excited state takes its smallest possible value for the case of a well-conjugated polymer such as MeLPPP, while it is highest for a short oligomer like the PF2/6 dimer. The dominant polaronic nature of the triplet exciton diffusion we find implies therefore that well-conjugated polymers are best suited as triplet-transporting materials for energy-transfer purposes. In contrast short oligomers or highly disordered polymers are the material of choice when the triplet is intended to stay put, for example, to obtain a high radiative decay rate.

The dominant influence of the geometric distortion on the temperature dependence of the diffusion process is specific to the excitations being triplets. For example, charge carriers, by nature of being more delocalized, tend to have a much higher disorder and lower geometric relaxation energy associated with them, and that alters the relative contribution of both effects. We now briefly comment on the size of the electronic coupling  $J$  we obtain. The electronic coupling increases by a factor of 3 from the PF2/6 dimer to polymer, and by a factor of 5 from the most disordered polymer, DOOPPP; to the highly conjugated MeLPPP. This emphasizes the need for orbital overlap in the transfer of triplet excitons which is best along a well-conjugated polymer chain.

Finally we consider triplet diffusion in the range below the transition temperature  $T_T$ . We first note that approaching  $T_T$  from high temperatures, the disorder contribution increases strongly. At temperatures below  $T_T$ , triplet diffusion can no longer be considered as the polaronic multiphonon hopping transport expressed in Eq. (1) above. Rather, it needs to be described as the single-phonon-assisted tunneling process between the initial and final site given in Eq. (2) [for detail, see paper II (Ref. 25)]. While very good qualitative agreement can be obtained with the trend predicted by Eq. (2), the absolute values of the slope are too low to be consistent with the disorder parameter derived from the optical spectra. The reason for this is given by the fact that our model is based on the establishment of quasiequilibrium. Below  $T_T$ , in the tunneling regime, quasiequilibrium will not be reached for triplets in disordered compounds, since spectral diffusion becomes frustrated.<sup>36</sup> This is essentially a result of the short range of the triplet electronic coupling. Paradoxically, the frustrated spectral diffusion, i.e., frustrated diffusion in energy space, accelerates the diffusion in real physical space. Kinetically frustrated excitons are located in the density of states (DOS) at an energy that is higher than that in thermal equilibrium. This enables them to move (at that energy) with only little or no activation energy over a large number of sites without relaxing to tail states of the DOS.

HOFFMANN *et al.*PHYSICAL REVIEW B **81**, 165208 (2010)

Consequently, the experimentally measured diffusion rate is higher than what is expected for excitations in thermal equilibrium. Future theoretical work would be required to model diffusion in the low-temperature regime in the presence of frustration.

## ACKNOWLEDGMENT

This project was funded by the German-Israeli-Foundation for Scientific Research & Development (GIF), Contract No. I-897-221.10/2005.

\*Author to whom correspondence should be addressed; anna.koehler@uni-bayreuth.de

- <sup>1</sup>M. Wohlgenannt and Z. Vardeny, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R83 (2003).
- <sup>2</sup>A. Köhler and H. Bässler, *Mater. Sci. Eng. R.* **66**, 71 (2009).
- <sup>3</sup>M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature (London)* **395**, 151 (1998).
- <sup>4</sup>M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, *Nature (London)* **403**, 750 (2000).
- <sup>5</sup>D. Wasserberg, S. C. J. Meskers, and R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A* **111**, 1381 (2007).
- <sup>6</sup>K. S. Schanze, E. E. Silverman, and X. M. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **109**, 18451 (2005).
- <sup>7</sup>C. Rothe and A. P. Monkman, *Phys. Rev. B* **68**, 075208 (2003).
- <sup>8</sup>R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **105**, 053711 (2009).
- <sup>9</sup>R. W. Munn and W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **52**, 47 (1970).
- <sup>10</sup>Z. Q. You, C. P. Hsu, and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **124**, 044506 (2006).
- <sup>11</sup>G. L. Closs, P. Piotrowiak, J. M. Macinnis, and G. R. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 2652 (1988).
- <sup>12</sup>Th. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).
- <sup>13</sup>D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
- <sup>14</sup>G. D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57 (2003).
- <sup>15</sup>D. Beljonne, G. Pourtois, C. Silva, E. Hennebicq, L. M. Herz, R. H. Friend, G. D. Scholes, S. Setayesh, K. Müllen, and J. L. Brédas, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 10982 (2002).
- <sup>16</sup>B. Movaghar, M. Grünewald, B. Ries, H. Bässler, and D. Würtz, *Phys. Rev. B* **33**, 5545 (1986).
- <sup>17</sup>B. Movaghar, B. Ries, and M. Grünewald, *Phys. Rev. B* **34**, 5574 (1986).
- <sup>18</sup>R. Richert, H. Bässler, B. Ries, B. Movaghar, and M. Grünewald, *Philos. Mag. Lett.* **59**, 95 (1989).
- <sup>19</sup>G. L. Closs, M. D. Johnson, J. R. Miller, and P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 3751 (1989).
- <sup>20</sup>J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **64**, 4860 (1976).
- <sup>21</sup>J. Jortner, J. L. Katz, S. A. Rice, and S. I. Choi, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 323 (1963).
- <sup>22</sup>R. E. Parris, V. M. Kenkre, and D. H. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 126601 (2001).
- <sup>23</sup>T. Kreouzis, D. Poplavskyy, S. M. Tuladhar, M. Campoy-Quiles, J. Nelson, A. J. Campbell, and D. D. C. Bradley, *Phys. Rev. B* **73**, 235201 (2006).
- <sup>24</sup>L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **78**, 045210 (2008).
- <sup>25</sup>I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L. Sudha Devi, P. Heremans, H. Bässler, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **78**, 045211 (2008).
- <sup>26</sup>G. D. Scholes and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1854 (2000).
- <sup>27</sup>S. J. Jang, M. D. Newton, and R. J. Silbey, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 218301 (2004).
- <sup>28</sup>O. Kühn, V. Sundström, and T. Pullerits, *Chem. Phys.* **275**, 15 (2002).
- <sup>29</sup>O. Kühn and V. Sundström, *J. Chem. Phys.* **107**, 4154 (1997).
- <sup>30</sup>S. Westenhoff, W. J. D. Beenken, R. H. Friend, N. C. Greenham, A. Yartsev, and V. Sundström, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 166804 (2006).
- <sup>31</sup>U. Scherf and K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 489 (1991).
- <sup>32</sup>S. Setayesh, D. Marsitzky, and K. Müllen, *Macromolecules* **33**, 2016 (2000).
- <sup>33</sup>S. P. Huang, G. S. Huang, and S. A. Chen, *Synth. Met.* **157**, 863 (2007).
- <sup>34</sup>H. Thiem, M. Jandke, D. Hanft, and P. Strohriegel, *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 370 (2006).
- <sup>35</sup>H. Thiem, M. M. Rothmann, and P. Strohriegel, *Des. Monomers Polym.* **8**, 619 (2005).
- <sup>36</sup>S. T. Hoffmann, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohriegel, H. Bässler, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **81**, 115103 (2010).
- <sup>37</sup>A. L. T. Khan, P. Sreearunothai, L. M. Herz, M. J. Banach, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **69**, 085201 (2004).
- <sup>38</sup>D. Emin, *Adv. Phys.* **24**, 305 (1975).
- <sup>39</sup>D. Hertel, H. Bässler, R. Guentner, and U. Scherf, *J. Chem. Phys.* **115**, 10007 (2001).
- <sup>40</sup>J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Köhler, and R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9412 (2001).
- <sup>41</sup>Internal conversion depends exponentially on the frequency of the highest molecular vibration according to the energy-gap law, which is known to be only very weakly temperature dependent (Refs. 42 and 43). In addition, the very similar vibrational modes in these series precludes associating the very different temperature dependencies of triplet diffusion to the temperature dependence of the internal conversion process. A similar argument applies to the radiative decay.
- <sup>42</sup>W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* **47**, 2411 (1967).
- <sup>43</sup>R. Englman and J. Jortner, *Mol. Phys.* **18**, 145 (1970).
- <sup>44</sup>We did not include any low-energy phonon modes that would be important for short oligomers and that would result in a lower  $\sigma$  yet higher  $E_a$ .
- <sup>45</sup>F. B. Dias, K. T. Kamtekar, T. Cazati, G. Williams, M. R. Bryce, and A. P. Monkman, *ChemPhysChem* **10**, 2096 (2009).
- <sup>46</sup>I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, H. Bässler, and S. Nespurek, *Phys. Rev. B* **67**, 224303 (2003).

### 8.3 Teilarbeit B (Triplett-Triplett-Annihilation)

Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Scherf, U.; Bauer, I.; Strohriegl, P.; Bässler, H.; Köhler, A.,

Triplett-Triplett-Annihilation in einer Serie von Poly-p-Phenylene Derivaten.

*Phys. Chem. B* **2011**, 115, (8417).





# Triplet–Triplet Annihilation in a Series of Poly(*p*-phenylene) Derivatives

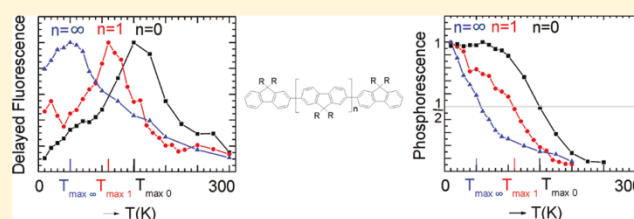
Sebastian T. Hoffmann,<sup>†</sup> Jan-Moritz Koenen,<sup>‡</sup> Ullrich Scherf,<sup>‡</sup> Irene Bauer,<sup>†</sup> Peter Strohriegel,<sup>§</sup> Heinz Bässler,<sup>†</sup> and Anna Köhler<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>‡</sup>Macromolecular Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany

<sup>§</sup>Macromolecular Chemistry I, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

**ABSTRACT:** We have studied the temperature dependence of phosphorescence (Ph) and delayed fluorescence (DF) in two series of poly(*p*-phenylene) derivatives within a temperature range from 10 to 300 K under quasi-stationary conditions. One set of materials consists of the dimer, trimer, and polymer of ethylhexyl-substituted poly(fluorene) (PF2/6) and thus allows us to assess the effects of oligomer length. The second series addresses the influence of energetic disorder and conjugation length by being composed of the polymers alkoxy-substituted poly(*p*-phenylene) (DOO-PPP), poly(indenofluorene) (PIF), and ladder-type poly(*p*-phenylene) (MeLPPP). Under low light intensities, the DF features a maximum at a certain temperature  $T_{\max}$ . For the dimer and trimer, the  $T_{\max}$  coincides with the temperature at which the phosphorescence has decayed to 1/2 of the value at 10 K, while  $T_{\max}$  shifts to lower temperature values along the series DOO-PPP, PIF, and MeLPPP and approaches  $T = 0$  K for MeLPPP. By applying conventional kinetic equations we show that the occurrence of a maximum in the DF intensity is the consequence of generalized thermally activated triplet exciton transport toward quenching sites. We find the quenching rates at 0 K to be in the range of  $1 \text{ s}^{-1}$  for the polymers, while they are more than an order of magnitude lower for the oligomers.



## INTRODUCTION

Triplet states play a central role in the photophysical processes that control the operation of modern optoelectronic devices such as organic light emitting diodes (OLEDs) or organic solar cells containing  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers as active elements. A large fraction of electron–hole recombination events in an OLED result in the formation of triplet states.<sup>1,2</sup> Unfortunately, they usually decay nonradiatively unless organometallic compounds are employed as efficient phosphorescence emitters.<sup>3</sup> In the latter case, any bimolecular process such as the reactions of two triplet excitations or quenching of a triplet excitation by charge carriers would be detrimental for the device efficiency.<sup>4</sup> A similar problem is encountered in organic solid state lasers.<sup>5,6</sup> Recall that the encounter of two triplet excitations with antiparallel spins generates one singlet state; i.e., one of the triplets is quenched.<sup>1</sup> Therefore, an efficient OLED needs to operate under conditions at which bimolecular triplet–triplet annihilation (TTA) is negligible.<sup>7–12</sup> The opposite condition applies to devices that operate in the fluorescence up-conversion mode, as has been suggested for solar cell applications.<sup>13–16</sup> In such a device, a fluorescent host material is doped by a triplet sensitizer with high intersystem crossing rate. The materials are chosen such that the energy of the singlet state in the host is above that of the sensitizer, while the ordering of the triplet levels is reversed. The host triplets that are generated via dopant sensitizing annihilate bimolecularly, and the dominant emission is delayed fluorescence of the host. In this case, TTA is the

desired outcome, and any intervening quenching process that destroys the triplet excitations has to be avoided. These two examples illustrate the application-driven need to understand the kinetics associated with triplet excitations.

Apart from the obvious technological implications, studying the transport of triplet excitations in  $\pi$ -conjugated systems is an interesting and timely subject of research because it enables the gradual development of a full understanding of the transport of electronic excitations in disordered systems. For practical reasons, the materials employed in modern optoelectronic devices are usually noncrystalline. Structural randomness introduces specific features into the excitation dynamics.<sup>17–21</sup> Furthermore, triplet excitations migrate predominantly via short-range exchange interaction as charge carriers do. Therefore, they can serve as model objects for the understanding of charge transport.<sup>1</sup> In contrast to charge carriers, triplets have the advantage that they are amenable to photoluminescence spectroscopy and can thus be studied in a direct way.

The intensity of the phosphorescence (Ph) is determined by extrinsic quenching of triplet states with a rate  $k_q$  and by triplet–triplet annihilation (TTA) with a rate constant  $\gamma$ , in addition to the intrinsic radiative and nonradiative decay rate  $k_r$  and  $k_{nr}$ . TTA gives rise to delayed fluorescence (DF). Both

Received: March 24, 2011

Revised: May 31, 2011

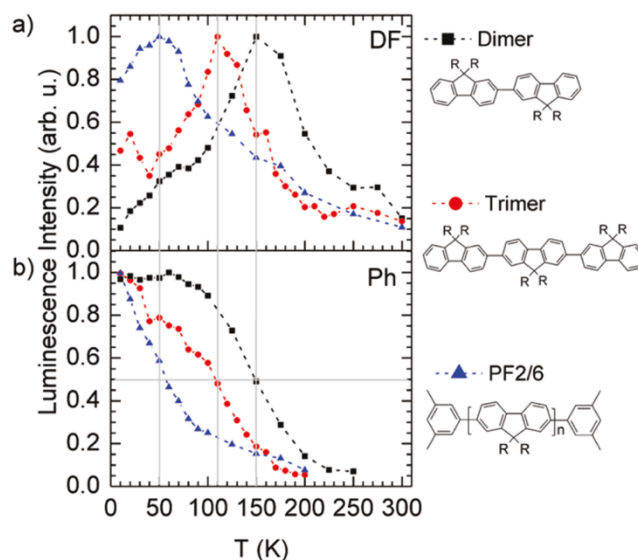
Published: June 15, 2011

processes, Ph and DF, are temperature activated as they are controlled by the diffusion of triplet excitons. Triplet diffusion is governed by the product of a Marcus-type rate (polaronic controlled) and a Miller–Abrahams-type rate (disorder-controlled) and thus depends on material parameters such as the geometric reorganization energy (which changes with oligomer length) or energetic disorder.<sup>20,22</sup> In this work, we investigate how the temperature dependence of phosphorescence and delayed fluorescence depend on the temperature dependence of the quenching rate and TTA rate. We focus on the role of disorder and geometric relaxation energy in determining the rates of triplet diffusion and thus of quenching and annihilation. To this end, we employ two series of materials. In one series, the oligomer length is varied by using the dimer, trimer, and polymer of ethylhexyl-substituted poly(fluorene) (PF2/6). The second series consists of alkoxy-substituted poly(*p*-phenylene) (DOO-PPP), poly(indenofluorene) (PIF), and ladder-type poly(*p*-phenylene) (MeLPPP). These polymers all have a backbone made up by *p*-phenylenes, yet the number of stiffening links between *p*-phenylenes increases along the series thus gradually reducing the torsional degree of freedom. As a result, the conjugation length increases, while the energetic disorder decreases.<sup>20</sup>

## EXPERIMENTAL SECTION

Poly[9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene] PF2/6 was synthesized via a standard homocoupling protocol after Yamamoto as described by Grell et al.<sup>23</sup> The sample investigated here had a weight average molecular weight  $M_w$  of ca. 160 kg/mol ( $M_n$ , 45 kg/mol; polydispersity index PDI, 3.56). The fluorene dimer and trimer were synthesized by a palladium-catalyzed Suzuki cross coupling as described in refs 24 and 25. Poly[6,6,12,12-tetra(2-ethylhexyl)-indenofluorene] (PIF) has been synthesized according to Setayesh et al.<sup>26</sup> with a weight-average molecular weight  $M_w$  of 400 kg/mol ( $M_n$ , 154 kg/mol; polydispersity index PDI, 2.60). The polymer was purified by repeated Soxhlet extractions with methanol, hexane, ethylacetate, dichloromethane, and chloroform. Poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene) (DOO-PPP) with a molecular weight of ca. 24.5 kg/mol ( $M_n$ , 14.5 kg/mol; PDI, 1.69) has been synthesized according to Huang et al.<sup>27</sup> The polymer was purified by repeated Soxhlet extractions with methanol, hexane, acetone, and ethylacetate. Methyl-substituted ladder-type poly(*p*-phenylene) (MeLPPP) has been synthesized according to Scherf et al.<sup>28</sup> with  $M_w$  of 66 kg/mol ( $M_n$ , 27 kg/mol; PDI, 2.44).

Films were spun cast from toluene solutions with concentrations of 20 mg/mL onto quartz substrates to a thickness of about 100–130 nm. The spectra were measured in a continuous flow helium cryostat, and the temperature was controlled by an Oxford Intelligent Temperature Controller (ITC-502). The excitation was provided by a pulsed, frequency-tripled Nd:YAG laser at 355 nm (3.49 eV) (Spectron SL401) with a pulse length of about 15 ns and repetition rates in the range of 0.8–10 Hz, depending on the lifetime of the phosphorescence. We took care to ensure that the time interval between two pulses was exceeding the phosphorescence lifetime. The light was detected by a time-gated intensified charge-coupled-device camera (Andor iStar DH734-18F-9AM). Measurements of phosphorescence intensity ( $I_{Ph}$ ) and delayed fluorescence intensity ( $I_{DF}$ ) were taken with a delay time of 500 ns. At each temperature, the gate was set to about four times the measured lifetime. This avoids errors due to integration of noise while still representing a measurement under steady state conditions.



**Figure 1.** (a) Integrated delayed fluorescence spectra (DF) and (b) phosphorescence spectra (Ph) for PF2/6 polymer, trimer, and dimer as a function of temperature at an excitation density of  $10 \mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ . The dashed colored lines and the gray solid lines are guides to the eye. Also shown are the chemical structures. R = 2-ethylhexyl.

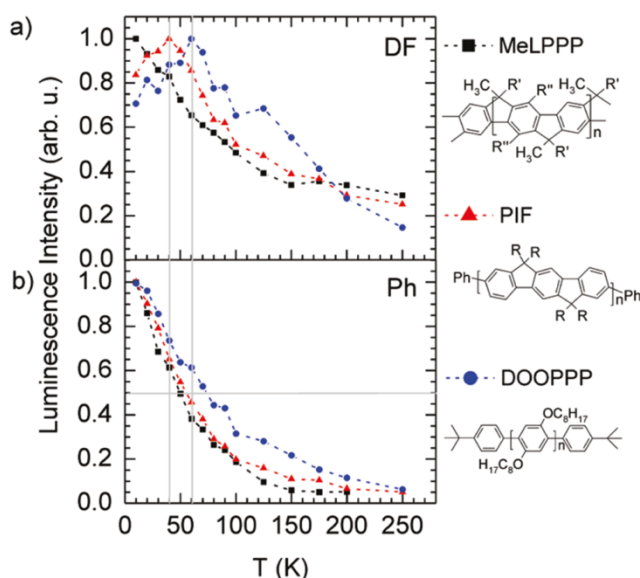
The measurements were taken at a low excitation density of  $10 \mu\text{J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  which corresponds to the monomolecular regime<sup>20</sup> and at a high excitation density of  $1 \text{ mJ cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  which corresponds to the bimolecular regime. To increase the signal-to-noise ratio, all spectra at low excitation density were obtained by averaging over 500 laser shots at a particular delay time and for high excitation density over 200 laser shots.

## RESULTS

Figure 1 shows how the intensity of phosphorescence (Ph) and delayed fluorescence (DF) change with temperature for a dimer, trimer, and polymer of PF2/6. When raising the temperature from 10 K onward, the delayed fluorescence first increases to a maximum intensity and then drops again. In contrast, the phosphorescence intensity, taken in the same shot by the iCCD camera, decreases monotonically. Three features are of interest. First, the delayed fluorescence has maximum intensity at a temperature  $T_{\text{max}}$  where the phosphorescence intensity is reduced to 1/2 of its value at 10 K. Second, this temperature  $T_{\text{max}}$  reduces with increasing length of the system; i.e., it is highest for the dimer and lowest for the polymer. Third, the ratio between the delayed fluorescence intensity at  $T_{\text{max}}$  and the delayed fluorescence intensity at  $T = 0$ ,  $[I_{DF}(T = T_{\text{max}})]/[I_{DF}(T = 0)]$ , also reduces with increasing oligomer length.

While the data in Figure 1 serve to investigate the effect of oligomer length on  $T_{\text{max}}$  in Figure 2, the consequences of energetic disorder and, concomitantly, of conjugation length are explored. The series of polymers DOOPPP, PIF, and MeLPPP are based on the same poly(*p*-phenylene) backbone, yet their rigidity increases along this series, implying a reduced energetic disorder and increased conjugation length. For this series of polymers, we observe that the temperature  $T_{\text{max}}$  for the maximum of delayed fluorescence reduces from DOOPPP to PIF, and it coincides with the 10 K intensity for MeLPPP. Like for the oligomers, the ratio  $[I_{DF}(T = T_{\text{max}})]/[I_{DF}(T = 0)]$  reduces





**Figure 2.** (a) Integrated delayed fluorescence spectra and (b) phosphorescence spectra for MeLPPP, PIF, and DOOPPP as a function of temperature at an excitation density of  $10 \mu\text{J}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ . The dashed colored lines and the gray solid lines are guides to the eye. Also shown are the chemical structures.  $R' = 1,4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$  and  $R'' = -n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ .

with  $T_{\text{max}}$  along the series. Yet in contrast to the oligomers, for the polymers the phosphorescence intensity at the temperature  $T_{\text{max}}$  is larger than 1/2 of the 10 K value. More precisely, the value of the phosphorescence at  $T_{\text{max}}$  increases as  $T_{\text{max}}$  decreases.

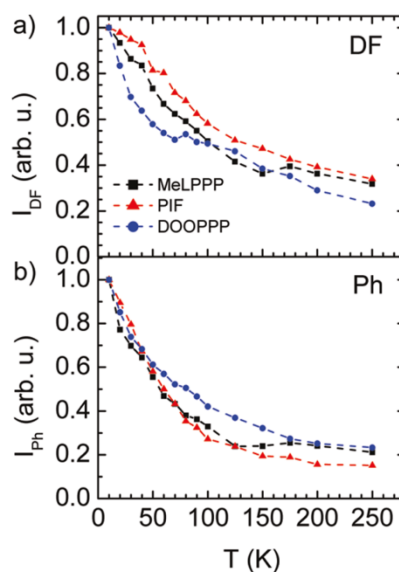
These data give rise to a number of questions. It is not obvious why the delayed fluorescence should peak at a temperature where the phosphorescence has half its maximum value for short oligomers nor why this temperature might reduce with increasing oligomer length. Further, we wonder what causes a higher phosphorescence intensity at  $T_{\text{max}}$  in chemically very similar polymers. Finally, why do the trends in  $T_{\text{max}}$  and in  $[I_{\text{DF}}(T = T_{\text{max}})]/[I_{\text{DF}}(T = 0)]$  correlate?

Before addressing these issues, we want to point out that the peak of delayed fluorescence can only be observed in the regime of low excitation intensity. This regime is defined by a linear increase of phosphorescence intensity with excitation power implying that the phosphorescence is controlled by a monomolecular process. The data presented in Figures 1 and 2 are taken in this linear low intensity regime. When the excitation intensity is high, bimolecular recombination processes dominate, and the phosphorescence intensity is proportional to the square root of the excitation power. In this case, the delayed fluorescence intensity exhibits no maximum with temperature. Rather, it decays continuously from 10 K onward. This is demonstrated in Figure 3 for the polymer series.

## ANALYSIS

To get insight into these questions, we need to consider the rate equations for phosphorescence and delayed fluorescence. We start with the conventional rate equation for the concentration of triplet excitons under steady state conditions.

$$\frac{d[T]}{dt} = 0 = G - (k_r + k_{\text{nr}} + k_q)[T] - \gamma[T]^2 \quad (1)$$



**Figure 3.** (a) Integrated delayed fluorescence (DF) and (b) phosphorescence (Ph) for MeLPPP, PIF, and DOOPPP as a function of temperature at an excitation density of  $1 \text{ mJ}/(\text{cm}^2 \text{ pulse})$ . The dashed colored lines are guides to the eye.

$G$  is the rate of formation of triplet excitons by intersystem crossing from the singlet manifold. The decay rates of the triplet exciton by radiative decay, by intrinsic nonradiative decay (internal conversion), and by nonradiative quenching are given by  $k_r k_{\text{nr}}$  and  $k_q$ , respectively.  $\gamma$  is the rate constant for bimolecular triplet–triplet annihilation (TTA). The intensities of phosphorescence and delayed fluorescence are given by

$$I_{\text{Ph}} = k_r [T] \quad (2)$$

$$I_{\text{DF}} = c\gamma[T]^2 \quad (3)$$

In eq 3, the constant  $c$  is equal to the fraction of triplet–triplet encounters that generate a triplet state times the rate constant for radiative singlet decay. In the limit of low excitation density, eq 1 yields

$$[T] = \frac{G}{k_r + k_{\text{nr}} + k_q}, \quad \gamma[T] \ll k_r + k_{\text{nr}} + k_q \quad (4)$$

Inserting eq 4 into 2 and 3 gives

$$I_{\text{Ph}} = \frac{k_r G}{k_r + k_{\text{nr}} + k_q} \quad (5)$$

and

$$I_{\text{DF}} = \frac{c\gamma G^2}{(k_r + k_{\text{nr}} + k_q)^2} \quad (6)$$

To determine the temperature  $T_{\text{max}}$  at which the delayed fluorescence has a maximum, we use the condition  $(\partial)/(\partial T)I_{\text{DF}} = 0$ . For the evaluation of this expression, we need to know the temperature dependence of the parameters involved. We take  $c$ ,  $G$ ,  $k_r$ , and  $k_{\text{nr}}$  to be independent of temperature, while we consider  $k_q$  and  $\gamma$  to vary with temperature. If we presume an Arrhenius-like temperature dependence for  $k_q$  and  $\gamma$ , we can

write

$$k_q(T) = k_{q0} + k_{q1} \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right) \quad (7)$$

and

$$\gamma(T) = \gamma_0 + \gamma_1 \exp\left(-\frac{E_{\text{act}}}{kT}\right) \quad (8)$$

While we discuss the justification for this in detail further below, we note here that triplet quenching and TTA are both controlled by the same kinetic process, i.e., the diffusion of triplet excitons. Consequently,  $k_q$  and  $\gamma$  are governed by the same general activation energy, and they can be considered to be proportional. This implies

$$\frac{k_{q1}}{\gamma_1} = \frac{k_{q0}}{\gamma_0} \quad (9)$$

Inserting eqs 7 and 8 into eq 6 and taking the derivative with respect to temperature, we arrive at

$$T_{\text{max}} = \frac{E_{\text{act}}}{k} \left[ \ln \frac{k_{q1}\gamma_1}{(k_r + k_{\text{nr}} + k_q)\gamma_1 - 2k_{q1}\gamma_0} \right]^{-1} \quad (10)$$

Using eq 9, this can be simplified to

$$T_{\text{max}} = \frac{E_{\text{act}}}{k} \left[ \ln \frac{k_{q1}}{(k_r + k_{\text{nr}}) - k_{q0}} \right]^{-1} \quad (11)$$

Equation 11 tells us that the temperature for the maximum intensity in delayed fluorescence,  $T_{\text{max}}$ , depends on the rate of quenching relative to the intrinsic decay rates  $k_r$  and  $k_{\text{nr}}$ . To derive the value of the phosphorescence intensity of  $T = T_{\text{max}}$  relative to its value at  $T = 0$ , it is useful to evaluate eq 7 at both temperatures, yielding

$$k_q(T = 0) = k_{q0} \quad (12)$$

$$k_q(T = T_{\text{max}}) = k_r + k_{\text{nr}} \quad (13)$$

Thus, the delayed fluorescence has its maximum when the quenching rate equals the intrinsic decay rate. Inserting eqs 12 and 13 into eq 5, we find

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{Ph}}(T = T_{\text{max}})}{I_{\text{Ph}}(T = 0)} &= \frac{1}{2} \frac{(k_r + k_{\text{nr}}) + k_{q0}}{k_r + k_{\text{nr}}} \\ &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{k_{q0}}{k_r + k_{\text{nr}}} \right) \end{aligned} \quad (14)$$

Equation 14 is equal to 1/2 when  $k_{q0} \ll k_r + k_{\text{nr}}$ , i.e., when the quenching rate at 0 K is negligible compared to the intrinsic decay rate.

To address all the questions raised above, we still require the value of the delayed fluorescence maximum compared to the delayed fluorescence at 0 K. This requires evaluation of eq 8 at  $T = 0$  and at  $T = T_{\text{max}}$

$$\gamma(T = 0) = \gamma_0 \quad (15)$$

$$\gamma(T = T_{\text{max}}) = \frac{\gamma_0}{k_{q0}}(k_r + k_{\text{nr}}) \quad (16)$$

Inserting eqs 12, 13, 15, and 16 into eq 6 and employing eq 9 results in

$$\begin{aligned} \frac{I_{\text{DF}}(T = T_{\text{max}})}{I_{\text{DF}}(T = 0)} &= \frac{1}{4} \left[ \frac{(k_r + k_{\text{nr}})}{k_{q0}} + 2 + \frac{k_{q0}}{k_r + k_{\text{nr}}} \right] \\ &= \frac{1}{4} \frac{(k_r + k_{\text{nr}})}{k_{q0}} \left( 1 + \frac{k_{q0}}{k_r + k_{\text{nr}}} \right)^2 \end{aligned} \quad (17)$$

We have carried out these calculations assuming an Arrhenius-like temperature dependence for  $k_q$  and  $\gamma$ . It turns out that the relative intensities of Ph and DF given in eqs 14 and 17 are independent of the form of the temperature dependence assumed, provided that  $k_q(T)$  and  $\gamma(T)$  are thermally activated in a general form. For example, if in eqs 7 and 8 the exponential factor  $\exp(-E_{\text{act}}/kT)$  is replaced by a factor  $\exp(-(T_0/T)^2)$  that is characteristic for hopping within a Gaussian density of states distribution, eq 11 is transformed into

$$T_{\text{max}} = T_0 \left[ \ln \frac{k_{q1}}{(k_r + k_{\text{nr}}) - k_{q0}} \right]^{-0.5} \quad (18)$$

which then returns eqs 12–17 in the same form as above. In fact, any temperature dependence for  $k_q$  and  $\gamma$  in the general form “ $c_1 + c_2 \exp(-g(T)/kT)$ ” (with  $c_1$  and  $c_2$  as constants and  $g(T)$  an arbitrary function of temperature) will yield the same results. The key condition is that  $k_q$  and  $\gamma$  be proportional to each other. As both processes, the quenching of triplets and the annihilation of triplets, result from incoherent hopping of triplet excitons, it is a logical consequence that their temperature dependence should be proportional. This is also manifested in  $\gamma = 8\pi\langle R \rangle D$ ,  $\langle R \rangle$  being the reaction distance at which two triplets annihilate, and the diffusivity  $D$  is proportional to the rate constant for triplet exciton hopping.

In addition to reasoning, the temperature dependence of  $k_q$  and  $\gamma$  can simply be verified experimentally. Solving eq 5 for  $k_q$  yields

$$k_q(T) = \frac{k_r G}{I_{\text{Ph}}(T)} - (k_r + k_{\text{nr}}) \quad (19)$$

where we have now explicitly included the temperature dependence of  $k_q$  and  $I_{\text{Ph}}$  in our notation. If we define the phosphorescence intensity in the absence of quenching as  $I_{\text{Ph}0} = k_r G / (k_r + k_{\text{nr}})$ , we can write

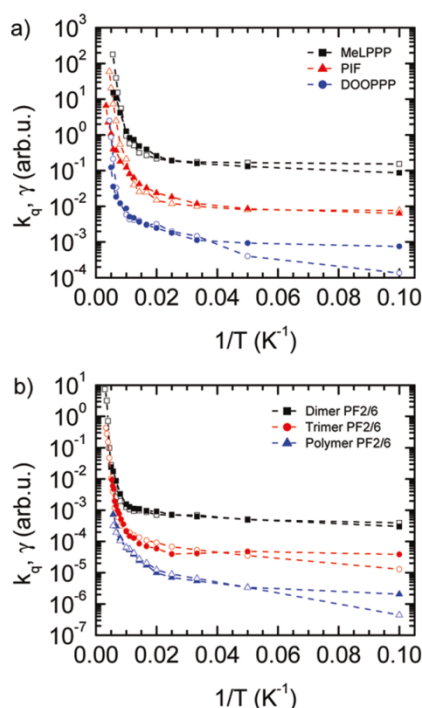
$$k_q(T) = k_r G \left( \frac{1}{I_{\text{Ph}}(T)} - \frac{1}{I_{\text{Ph}0}} \right) \quad (20)$$

Equation 20 can be expressed in a different way. Since  $k_r G I_{\text{Ph}}^{-1}(T) = \tau(T)$  and  $k_r G I_{\text{Ph}0} = \tau_0$  (with  $\tau = (k_r + k_{\text{nr}} + k_q)^{-1}$  being the triplet lifetime and  $\tau_0 = (k_r + k_{\text{nr}})^{-1}$  being the triplet lifetime in the absence of quenching), we can write

$$k_q(T) = \frac{1}{\tau(T)} - \frac{1}{\tau_0} \quad (21)$$

While eq 20 relates the quenching rate to steady state intensity measurements,  $k_q$  is obtained from lifetime measurements in eq 21. Experimentally, determining  $k_q(T)$  by eq 21 (as done in ref 20) is more exact than by eq 20 since phosphorescence lifetime measurements can be carried over a large dynamic range easily while the determination of the phosphorescence intensity with an iCCD camera becomes error-prone at elevated temperatures due to poor





**Figure 4.** Rate constant for nonradiative quenching of triplet excitons  $k_q$  determined according to eq 21 (open symbols) and rate constant for bimolecular triplet-triplet annihilation  $\gamma$  determined according to eq 22 (filled symbols) as an Arrhenius plot for (a) MeLPPP, PIF, and DOOPPP and (b) PF2/6 dimer, trimer, and polymer. For the PF2/6 polymer,  $k_q$  is determined according to eq 20. The data for different materials are vertically offset for clarity of display.

signal-to-noise ratios. The bimolecular recombination constant can be obtained from solving eq 6

$$\gamma(T) = \frac{k_r^2 I_{DF}(T)}{c I_{ph}^2(T)} \quad (22)$$

In Figure 4, the temperature evolution of  $k_q(T)$  and  $\gamma(T)$  is compared. As expected, they are found in good agreement. In Figure 4, the  $k_q$  values have been taken from ref 20 for all materials except for the PF2/6 polymer. The PF2/6 polymer used in ref 20 had been purchased from American Dye Sources for convenience, yet it seemed to have a higher defect concentration than the other polymers. Therefore, for this manuscript, all polymers, including PF2/6, have been synthesized and purified by the Scherf group. For Figure 4, we have not repeated the time-consuming lifetime measurements on the Scherf PF2/6 but rather employed eq 20 to determine  $k_q$ .

Before applying these kinetic equations to our experimental data, we need to consider whether this approach is appropriate. In particular, we need to discuss whether the use of steady state kinetics is justified, although triplet diffusion is a dispersive process at low temperatures.<sup>29,30</sup> When considering the derivation outlined above, we find that an explicit time dependence only enters in eq 1 where it is assumed that the generation rate of triplet excitons equals their decay rate. Our experimental data were taken by applying an excitation pulse, waiting for 500 ns and then integrating all emissions. The time interval between two pulses was chosen to exceed the lifetime of the triplet exciton at each temperature. Thus, within the time interval  $\Delta t$  between two

pulses, the decay is equal to the generation, and eq 1, i.e.,  $\Delta[T]/\Delta t = 0$ , is fulfilled when integrating over many pulses. Thus, our experiments were conducted under quasi-steady state conditions.

Furthermore, it is worth keeping in mind that all measurements except those displayed in Figure 3 are taken in the limit of low excitation density ( $\gamma[T] \ll k_r + k_{nr} + k_q$ ). Since  $k_q$  and  $\gamma$  are both based on the same underlying process of incoherent triplet exciton hopping, they are subject to the same evolution not only with respect to temperature but also with respect to time. In combination with the low excitation density, this should result in a similar progression of  $k_q$  and  $\gamma[T]$  with time, implying that the ratio between monomolecular decay and bimolecular decay in eq 1 remains largely time independent, thus further entailing quasi-steady-state conditions.

## DISCUSSION

After deriving the necessary kinetic equations and after evaluating their applicability, we can eventually turn to discussing the experimental data. Equations 11, 14, and 17 give us the expressions we need to address our initially outlined questions. Let us first consider what causes the peak in the temperature dependence of the delayed fluorescence intensity and how this relates to the phosphorescence intensity. From eq 13 we see that the DF peaks when the quenching rate equals the intrinsic decay rates. From Figure 4 we also know that  $k_q$  and  $\gamma$  are proportional and that they are temperature activated in some way. At first glance it may seem puzzling that the DF exhibits a maximum, while  $\gamma$  and  $k_q$  both increase monotonically with temperature and at the same rate. The solution to this lies in the fact that the rate, by which the triplet concentration  $[T]$  decays, is given by the product of the bimolecular decay constant times the triplet concentration, i.e.,  $\gamma[T]$  (see eq 3,  $I_{DF} \propto (\gamma[T])[T]$ ). At low temperatures, when  $k_q \ll k_r + k_{nr}$ ,  $[T]$  is roughly constant with temperature, and the DF increases exponentially with  $\gamma$ , according to eq 3. However, when  $k_q$  exceeds  $k_r + k_{nr}$ , the triplet concentration is notably reduced by quenching (see eq 4), and thus the DF falls. In the limit of  $k_q \gg k_r + k_{nr}$ , it follows from eq 4 that  $[T] \propto k_q^{-1}$ , and since the DF is quadratic in the triplet concentration, DF decreases with  $k_q$ . This explains why the position of the peak in the DF intensity is a measure for the temperature at which triplet quenching equals the intrinsic triplet decay. Experimentally, we find this temperature  $T_{max}$  to reduce with oligomer length (Figure 1) and with reducing disorder of the polymers (Figure 2). This implies that triplet quenching becomes larger compared to the intrinsic decay rate with increasing oligomer length and with decreasing energetic disorder of the polymers.

To understand these trends, we need to take a closer look at the origin of the triplet quenching rate. The triplet quenching rate is obtained as a product of a triplet diffusion rate times an effective concentration of quenchers,  $k_q = k_t c_q$ . The effective concentration of quenchers is given by the number of quenching sites per volume times an interaction radius, over which they may quench a triplet. When no extrinsic quenchers are added, quenching sites may arise as oxidation products or from imperfect polymerization. A quenching reaction for triplets requires some wavefunction overlap to occur. As a result, the interaction radius of a quenching site occurring in a polymer with extended conjugated chromophores may be larger than that of a quencher in a short oligomer. Thus, the same number density of defect sites in two polymers of different conjugation length may result in a different effective quencher concentration.

For the delayed fluorescence to have a maximum, the quenching rate must be equal to a threshold value given by the sum of the intrinsic decay rates, i.e.,  $k_t c_q = k_r + k_{nr}$  (c.f. eq 13). If a material contains a large effective concentration of quenchers, the necessary quenching is already obtained for a low triplet diffusion rate. Since triplet diffusion is temperature activated of some kind, eq 13 is then fulfilled already at low temperature. Thus, for a material with a given triplet diffusion rate,  $T_{max}$  will reduce with increasing effective quencher concentration. Conversely, if  $C_q$  varies little within a set of materials, the temperature for obtaining the critical quenching rate reflects the temperature required for activating the triplet diffusion process. The faster the triplet diffusion, the lower  $T_{max}$ .

If we now compare the peaks in DF for the polymers and for the oligomers, we find that they occur at higher temperatures for the oligomers. This can be attributed to the superposition of both effects. First, it is generally known that oligomers are easier to purify than polymers; their synthesis tends to give rise to less defects than a polymerization reaction; and the interaction range of a defect in a short oligomer is small. Thus, the effective concentration of quenching sites in oligomers is smaller than in polymers. Second, electronic coupling for triplet diffusion between oligomers is small, and the thermal activation energy required to overcome the necessary geometric reorganization is large. For oligomers, triplet hopping requires electronic coupling through space, while some degree of through bond coupling can be operative along polymer chains. In addition, triplet diffusion in oligomers is dominated by the geometric reorganization energy, and the contribution of energetic disorder is negligible; this is not the case for polymers, in particular at temperatures around and below 100 K.<sup>20,22</sup> Thus, a comparatively poor triplet diffusion rate in combination with a higher purity of the material leads to a peak of delayed fluorescence at elevated temperatures in oligomers compared to related polymers.

Within the oligomer series, it is reasonable to presume a similar order of magnitude for the effective quencher concentration. The decrease of  $T_{max}$  with oligomer length then reflects mainly an increase in the triplet diffusion rate. This is consistent with the reduction in activation energy for triplet diffusion that has been observed as a function of oligomer length and that was attributed to a concomitant reduction in geometric reorganization energy.<sup>20</sup> A similar argument applies within the polymer series. With reducing energetic disorder, triplet diffusion increases both due to improved electronic coupling along the chain and due to a reduced need for activation energy. In addition, the concomitant increase in conjugation length implies an increased interaction range for quenching sites.

To summarize, the temperature for the maximum in DF reflects the relative magnitude of the triplet quenching process. The DF peak occurs at higher temperatures for the oligomers due to low triplet diffusion rates in combination with low effective defect concentration, while the converse is the case for polymers. We note that a maximum in the intensity of delayed fluorescence can only be obtained when a quenching process takes place with  $0 < k_{q0} < (k_r + k_{nr})$ . Without quenching sites, the delayed fluorescence rises monotonically. On the other hand, if the quenching rate at 0 K already exceeds the sum of the intrinsic decay rates, the delayed fluorescence continuously decreases from its 0 K value. This is the case for MeLPPP.

Let us now consider what we can learn from the intensity of the phosphorescence at the temperature where the delayed fluorescence peaks. Equation 14 tells us that the relative

phosphorescence intensity is about 1/2 when the triplet quenching rate at 0 K is small compared to the intrinsic decay rate, say  $(k_{q0})/(k_r + k_{nr}) \leq 0.1$ . From Figure 1, this is evidently the case for the oligomers. Figure 2 shows us further that the relative phosphorescence intensity at  $T_{max}$  is larger than 1/2 for the polymers, with the deviation being larger for the more conjugated polymers. From eq 14 we find that this additional contribution arises when the triplet quenching rate at 0 K is a sizable fraction of the intrinsic decay rate. In fact, eq 14 can be used to determine that for DOO-PPP, PIF, and MeLPPP the ratio between  $k_{q0}$  and  $(k_r + k_{nr})$  is 0.28, 0.36, and 1, respectively. Since the intrinsic lifetime  $\tau_0 = (k_r + k_{nr})^{-1}$  of phosphorescence in PIF and MeLPPP tends to be on the order of 1 s (0.5 s for the alkoxy-substituted PPP), as determined from measurements in frozen solution,<sup>31</sup> this gives us a quantitative measure for the quenching rate in the absence of thermal activation at 0 K. Depending on the polymer, we find  $k_{q0}$  to be in the range of about  $0.1 - 1 \text{ s}^{-1}$ . For the oligomers, the relative phosphorescence intensity of 1/2 at the DF maximum tells us that the 0 K triplet quenching rate in oligomers is more than an order of magnitude lower than the intrinsic decay rate, or in absolute terms,  $k_{q0}$  can safely be estimated to be below  $0.1 \text{ s}^{-1}$ . The relative intensity of the DF peak, expressed through eq 17, follows the same trend. The DF intensity is large compared to the 0 K value when triplet quenching at 0 K is negligible, and it reduces as the 0 K quenching rate increases.

It is a remarkable observation that even without thermal energy we can observe triplet diffusion in a disordered system with poor electronic coupling such as an oligomer thin film. The triplet diffusion is evidenced by the existence of delayed fluorescence arising from triplet–triplet annihilation at very low temperatures. The occurrence of triplet hopping without thermal activation can be attributed to an energetic relaxation in the inhomogeneously broadened density of states.<sup>32</sup> Such a sequence of energetically downward hops will slow down with time in a  $\ln(\ln(t))$  fashion, as fewer and fewer energetically lower sites are available, yet it will never stop entirely.<sup>33</sup> As a result, there is some, albeit small, triplet diffusion even at very low temperatures.

We now briefly consider why the delayed fluorescence intensity decreases from low temperatures onward without exhibiting a maximum when the excitation density is high (Figure 3). In the limit of very high excitation density, bimolecular recombination exceeds any other decay channel for the triplet. From eq 1, the triplet concentration can be derived as

$$[T] = \sqrt{\frac{G}{\gamma}} \quad \gamma[T] \gg k_r + k_{nr} + k_q \quad (23)$$

Inserting eq 23 into eq 3 yields a constant intensity of the DF that is only controlled by the formation of triplet excitons.

$$I_{DF} = cG \quad (24)$$

Thus, if all triplets generated decay by triplet–triplet annihilation, the intensity of delayed fluorescence should be constant for all temperatures. The observation of a weak decrease in DF with temperature is due some temperature-activated quenching that consequently reduces the triplet concentration. This can also be seen in a quantitative fashion when solving the quadratic eq 1 for the triplet concentration  $[T]$ .



## CONCLUSIONS

In summary, what can we learn from this? We have seen that the DF increases with temperature until the triplet quenching rate equals the intrinsic decay rates. From then onward, the DF falls since the triplet population is reduced by quenching. In between, a maximum forms. By measuring the temperature dependence of the DF and Ph, we can obtain information on the size of the triplet quenching rate relative to the intrinsic decay rate. For example, when the Ph is 1/2 of its 0 K intensity, triplet quenching at 0 K is negligible, while a value exceeding 1/2 is indicative of a 0 K quenching rate that is comparable to the intrinsic decay rate. This is observed for polymers, where tunneling events along a polymer chain can promote efficient triplet diffusion to quenching sites. In general, the DF peak occurs at higher temperatures for lower triplet quenching rates.

Applications exploiting triplet–triplet annihilation, such as the use of “incoherent triplet upconversion” for luminescence,<sup>13–16</sup> usually aim for intense delayed fluorescence with a maximum at room temperatures. In light of our results (in particular eq 3, eq 16, and eq 13), this asks for materials with a high triplet annihilation constant  $\gamma$  while keeping the 0 K triplet quenching rate  $k_{q0}$  low. Since  $\gamma$  is proportional to the triplet diffusion rate and  $k_{q0}$  is given by the product of 0 K triplet diffusion rate times effective quencher concentration, a reasonably large  $\gamma$  combined with a low  $k_{q0}$  can only be achieved by keeping the effective quencher concentration as low as possible. Keeping in mind that the effective quencher concentration is determined by the number density times the interaction range and that both factors tend to be larger in polymers than in oligomers, it appears that efficient room-temperature luminescence by triplet upconversion asks for using well-purified oligomers rather than polymers. The triplet diffusion rate required can then be optimized by varying the rigidity of the molecule (thus tuning the activation energy needed for diffusion) and the bulkiness of side chains (thus altering the size of the intermolecular electronic coupling). In a similar way, applications in OLEDs or organic lasing that require low TTA rates and low triplet-charge quenching rates at room temperature<sup>7–12</sup> will find this easier to obtain when using short oligomers instead of polymers and aiming for flexible rather than rigid backbones.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de.

## ACKNOWLEDGMENT

A.K. and P.S. acknowledge support from the Graduiertenkolleg Grako 1640 of the DFG.

## REFERENCES

- (1) Köhler, A.; Bässler, H. *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *66*, 71.
- (2) Köhler, A.; Wilson, J. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 179.
- (3) Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, *395*, 151.
- (4) Hertel, D.; Meerholz, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12075.
- (5) Gärtner, C.; Karnutsch, C.; Lemmer, U.; Pflumm, C. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 023107.
- (6) Lehnhardt, M.; Riedl, T.; Weimann, T.; Kowalsky, W. *Phys. Rev. B* **2011**, *81*, 165206.
- (7) Staroske, W.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hoffmann, M. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 197402.
- (8) Reineke, S.; Schwartz, G.; Walzer, K.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123508.
- (9) Zang, F. X.; Sum, T. C.; Huan, A. C. H.; Li, T. L.; Li, W. L.; Zhu, F. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 023309.
- (10) Luo, Y. C.; Aziz, H. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1285.
- (11) Lehnhardt, M.; Riedl, T.; Rabe, T.; Kowalsky, W. *Org. Electron.* **2011**, *12*, 486.
- (12) Lebental, M.; Choukri, H.; Chenais, S.; Forget, S.; Siove, A.; Geffroy, B.; Tutis, E. *Phys. Rev. B* **2009**, *79*, 165318.
- (13) Balushev, S.; Miteva, T.; Yakutkin, V.; Nelles, G.; Yasuda, A.; Wegner, G. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 143903.
- (14) Bagnich, S. A.; Bässler, H. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 464.
- (15) Laquai, F.; Wegner, G.; Im, C.; Busing, A.; Heun, S. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 074902.
- (16) Monguzzi, A.; Tubino, R.; Meinardi, F. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155122.
- (17) Richert, R.; Bässler, H.; Ries, B.; Movaghar, B.; Grünwald, M. *Philos. Mag. Lett.* **1989**, *59*, 95.
- (18) Rothe, C.; Monkman, A. P. *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 075208.
- (19) Sudha Devi, L.; Al-Suti, M. K.; Dosche, C.; Khan, M. S.; Friend, R. H.; Köhler, A. *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 045210.
- (20) Hoffmann, S. T.; Scheler, E.; Koenen, J. M.; Forster, M.; Scherf, U.; Strohriegel, P.; Bässler, H.; Köhler, A. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165208.
- (21) Jankus, V.; Winscom, C.; Monkman, A. P. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 185802.
- (22) Köhler, A.; Bässler, H. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 4003.
- (23) Grell, M.; Knoll, W.; Lupo, D.; Meisel, A.; Miteva, T.; Neher, D.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Yasuda, A. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 671.
- (24) Thiem, H.; Jandke, M.; Hanft, D.; Strohriegel, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 370.
- (25) Thiem, H.; Rothmann, M. M.; Strohriegel, P. *Des. Monomers Polym.* **2005**, *8*, 619.
- (26) Setayesh, S.; Marsitzky, D.; Mullen, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2016.
- (27) Huang, S. P.; Huang, G. S.; Chen, S. A. *Synth. Met.* **2007**, *157*, 863.
- (28) Scherf, U.; Mullen, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- (29) Scheidler, M.; Cleve, B.; Bässler, H.; Thomas, P. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 431.
- (30) Hoffmann, S. T.; Bässler, H.; Koenen, J. M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegel, P.; Köhler, A. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 115103.
- (31) Hertel, D.; Setayesh, S.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Müllen, K.; Bässler, H. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 65.
- (32) Movaghar, B.; Grünwald, M.; Ries, B.; Bässler, H.; Wurtz, D. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 5545.
- (33) Bässler, H. *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15.



#### 8.4 Teilarbeit C (Spektrale Diffusion)

Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegl, P.; Bässler, H.; Köhler, A.,

Spectral diffusion in poly(para-phenylene)-type polymers with different energetic disorder.

*Phys. Rev. B* **2010**, 81, (115103).



**Spectral diffusion in poly(*para*-phenylene)-type polymers with different energetic disorder**Sebastian T. Hoffmann,<sup>1</sup> Heinz Bässler,<sup>2</sup> Jan-Moritz Koenen,<sup>3</sup> Michael Forster,<sup>3</sup> Ullrich Scherf,<sup>3</sup> Esther Scheler,<sup>4</sup> Peter Strohriegel,<sup>4</sup> and Anna Köhler<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>*Experimental Physics II, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*<sup>2</sup>*Physical Chemistry, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany*<sup>3</sup>*Macromolecular Chemistry, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Germany*<sup>4</sup>*Macromolecular Chemistry I, Department of Chemistry, University of Bayreuth, Bayreuth 95440, Germany*

(Received 25 October 2009; published 2 March 2010)

We have employed quasicontinuous fluorescence and phosphorescence spectroscopy within a temperature range between 10 and 500 K to monitor the spectral diffusion of singlet and triplet excitons in a series of  $\pi$ -conjugated polymers. We investigated (i) how spectral diffusion is controlled by the degree of energetic disorder present in the amorphous film (that is reflected by the inhomogeneous broadening of the photoluminescence spectra) and (ii) how this process depends on the range of the electronic coupling (by comparing singlet exciton diffusion via long-range Förster transfer against triplet exciton diffusion by short-range Dexter transfer). For singlets, we find that the fluorescence spectra bear out a bathochromic shift upon cooling the sample down to a critical temperature below which the shift saturates. This bathochromic shift is a signature of spectral relaxation. Random-walk theory applied to excitation transport within a Gaussian density-of-states distribution is both necessary and sufficient to rationalize the experimental results in a quantitative fashion. The same behavior is observed for triplets in weakly disordered systems, such as in a polymer containing platinum in the main chain and a ladder-type polyphenylene. In contrast we observe a hypsochromic shift of the phosphorescence spectra below a characteristic temperature for triplets in systems with at least moderate energetic disorder. The hypsochromic shift proves that triplet exciton relaxation becomes frustrated because thermally activated exciton jumps that otherwise promote spectral diffusion become progressively frozen out. The frustration effect is controlled by the jump distance and thus it is specific for triplet excitations that migrate via short-range coupling among strongly localized states as compared to singlet excitons.

DOI: [10.1103/PhysRevB.81.115103](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115103)

PACS number(s): 73.50.-h, 72.25.Dc, 78.66.Qn, 71.35.Aa

**I. INTRODUCTION**

In modern electronic devices such as organic light emitting diodes, field effect transistors, and organic solar cells the active elements are often organic layers prepared by either vapor phase deposition or spin coating.<sup>1–6</sup> This facilitates the manufacturing process but gives rise to disorder effects. When abandoning the translational symmetry in a crystal, valence and conduction bands as well as transport bands of neutral excitons are split into a distribution of localized states [density-of-states (DOS) distribution].<sup>7,8</sup> A manifestation of this effect is the inhomogeneous broadening of absorption and photoluminescence (PL) spectra of organic bulk films and chromophors embedded in a glassy matrix.<sup>9</sup>

Disorder has an important bearing on the transport of electronic excitations such as charge carriers or neutral excitons. In a crystalline molecular solid they usually migrate incoherently at the bottom of the respective transport bands.<sup>10</sup> If the bands are split into a distribution of states, an excitation generated randomly at a transport site such as a luminescent chromophore will, while migrating, tend to occupy tail states of the DOS.<sup>7</sup> This process is referred to as electronic relaxation via spectral diffusion. In the case of singlet excitons in a film of organic chromophores, such as a conjugated polymer, this phenomenon is reflected in the finite Stokes shift between the origins of absorption and emission. Being a time-dependent process this relaxation can be assessed by monitoring the evolution of the photoluminescence spectrum in a time-resolved fashion by employing gated detection.<sup>11</sup>

Hopping theory predicts that an excitation generated at an arbitrary energy within a Gaussian DOS distribution will relax by transfer to a neighboring site with lower energy. Eventually it will approach quasiequilibrium at an energy  $-\sigma^2/kT$  below the center of a DOS with variance  $\sigma$ , provided that the time needed to reach that equilibrium energy is shorter than the intrinsic lifetime of the exciton, or, in the case of charge carriers, shorter than the time required for a charge carrier to reach the exit electrode.<sup>12</sup> At finite temperature the establishment of quasiequilibrium requires a balance between thermally activated upward jumps of the excitation and relaxing downward jumps. At lower temperatures, this balance may not longer be achieved and two phenomena should become important.

(i) When the jump rate is temperature activated, a lower temperature leads to an increase in the time required for an excitation to jump. As a result, the excitation may decay before relaxation is completed. In other words, energetic relaxation and the associated spectral diffusion are terminated.

(ii) For an excitation to reach a very low energy site, a thermally activated detour via a higher energy site may be required. At low temperatures, this process is no longer feasible implying that spectral diffusion becomes kinetically frozen. It should give rise to frustration implying that in the  $T \rightarrow 0$  limit excitons will end their lives at higher energies within the DOS that they would at intermediate temperatures. This predicts that there should be a hypsochromic shift of the luminescence spectrum at low temperatures. The effect of frustration regarding the relaxation of excitons within a Gaussian DOS has been treated theoretically in the  $T \rightarrow 0$



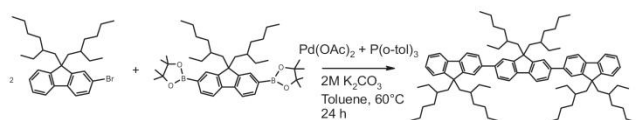


FIG. 1. Suzuki cross coupling leading to a fluorene trimer.

limit<sup>13</sup> and verified by time-dependent phosphorescence spectroscopy on a benzophenone glass at either 80 and 6 K, respectively.<sup>14</sup>

This paper deals with the fundamental phenomenon of spectral diffusion of neutral spin singlet and spin triplet excitations in amorphous films of organic semiconductors. The material system considered are mostly *para*-phenylene-type conjugated polymers that emit both fluorescence and phosphorescence.<sup>15–17</sup> From the temperature-dependent shift of the fluorescence and phosphorescence spectra we experimentally identify the spectral diffusion in singlet and triplet excitons and analyze the temperature dependence quantitatively in terms of random-walk theory. An essential part of the work is devoted to the effect of kinetic frustration that we observe for the triplet excitons. The freezing out of energetic relaxation is characteristic for a random system in which the excitations are strongly localized. This phenomenon has been recognized before yet has received little attention in the literature. It is hoped that the new experimental results will stimulate theoretical advances to understand how the effect of frustration evolves upon lowering the temperature.

## II. EXPERIMENTAL METHODS

The PF2/6 (poly(2,7-(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene))) was received from American Dye Sources Ltd. (ADS), Canada, and has a molecular weight ( $M_w$ ) of about 70 kg/mol. The fluorene trimer was synthesized following the palladium catalyzed Suzuki cross coupling with palladium (II) acetate as catalytic species (Fig. 1). For the synthesis of the trimer one mole of 2,7-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-9,9-di(2-ethylhexyl)fluorene and two moles of 2-bromo-9,9-di(2-ethylhexyl)fluorene were applied. A detailed description of the synthetic conditions leading to the fluorene monomers and oligomers is found in Refs. 18 and 19. Poly(indenofluorene) (poly-2,8-indenofluorene) (PIF) has been synthesized according to Merlet *et al.*<sup>20</sup> with a weight-average molecular weight  $M_w$  of 400 kg/mol (number average molecular weight  $M_n$ =154 kg/mol, polydispersity index PDI=2.60). The polymer was extracted by an Soxhlet-extraction one after another by methanol, hexane, ethylacetate, dichloromethane, and chloroform. DOOPPP [dioctyloxy-poly(*p*-phenylene)] has been synthesized according to Huang *et al.*<sup>21</sup> and has a molecular weight of about 24.5 kg/mol ( $M_n$ =14.5 kg/mol, PDI=1.69). The polymer was extracted by an Soxhlet-extraction one after another by methanol, hexane, acetone, and ethylacetate. Methyl-substituted ladder-type poly(*p*-phenylene) (MeLPPP) has been synthesized according to Scherf and Müllen<sup>22</sup> with  $M_w$  of 66 kg/mol ( $M_n$ =27 kg/mol, PDI=2.44). The data for the Pt-containing polymer displayed in Fig. 2 are replotted from Ref. 24.

For optical measurements, thin films were spun cast from toluene solutions with concentrations of 20 mg/ml onto quartz (Spectrosil B) substrates. Films were typically of 100–130 nm thickness as measured using a Dektak 150 Systems profilometer from Veeco. A Cary5000 UV-Vis-NIR spectrometer was used to take the absorption spectra of the thin films. The PL spectra were taken with the samples mounted in a continuous flow helium cryostat. The temperature was controlled with an Oxford Intelligent Temperature Controller-4 (ITC-502). For the purely organic compounds, excitation was provided by a pulsed, frequency-tripled NdYAG laser at 355 nm (3.49 eV) (Spectron SL401). The duration of the laser pulses was 6 ns and the laser was operated at a repetition rate of 1 Hz by a self-made electronic delay generator. The light emitted by the sample was dispersed and subsequently detected by a time gated intensified charge-coupled-device camera (Andor iStar DH734-18F-9AM). The phosphorescence measurements were taken with a delay time of 10 ms and a gate width of 80 ms which corresponds to a near cw situation. The measurements were carried out at an excitation density of about 250  $\mu\text{J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$ . To increase the signal-to-noise ratio, all spectra were obtained by averaging over 200 laser shots at a particular delay time. For fluorescence measurements, a delay time and a gate width of 50 ns were employed.

## III. RESULTS

Figure 2 shows the chemical structures and abbreviations of the material system investigated along with their fluorescence and phosphorescence spectra and the room-temperature absorption spectra. Our choice of materials comprises two different polymers with a low degree of disorder that are Pt-polymer and MeLPPP. In addition we investigated a series of poly(*p*-phenylene)-type polymers with increasing structural freedom to allow for ring torsions, namely, MeLPPP, PIF, PF2/6, and DOOPPP. Finally, to enable a comparison between polymers and short chain oligomers, the PF2/6 trimer is included. The fluorescence and phosphorescence spectra were recorded at a range of temperatures between 10 K and up to 500 K, dependent on the material. Except for DOOPPP the emission spectra bear out vibrational structure. For clarity, spectra are only displayed for a few selected temperatures. A representative set of fluorescence and phosphorescence spectra taken at a range of temperatures between 10 and 300 K are plotted in Figs. 2(b) and 2(c) for PIF on an extended energy scale.

Figure 2 demonstrates that, for all compounds investigated, the fluorescence spectra experience a continuous bathochromic shift (i.e., to lower energies) as the temperature is lowered until they become spectrally stationary at a certain characteristic temperature  $T_c$  that will be defined in the discussion. For the phosphorescence spectra, some bathochromic shift occurs for the Pt-polymer and MeLPPP while the remaining polymers and the PF2/6 trimer exhibit a hypsochromic shift (i.e., a shift to higher energies). Unfortunately, triplet quenching due to impurities precludes recording phosphorescence spectra significantly above  $T_c$ .

The shifts of the 0-0 peaks in fluorescence and phosphorescence, relative to the position at 10 K, are displayed in



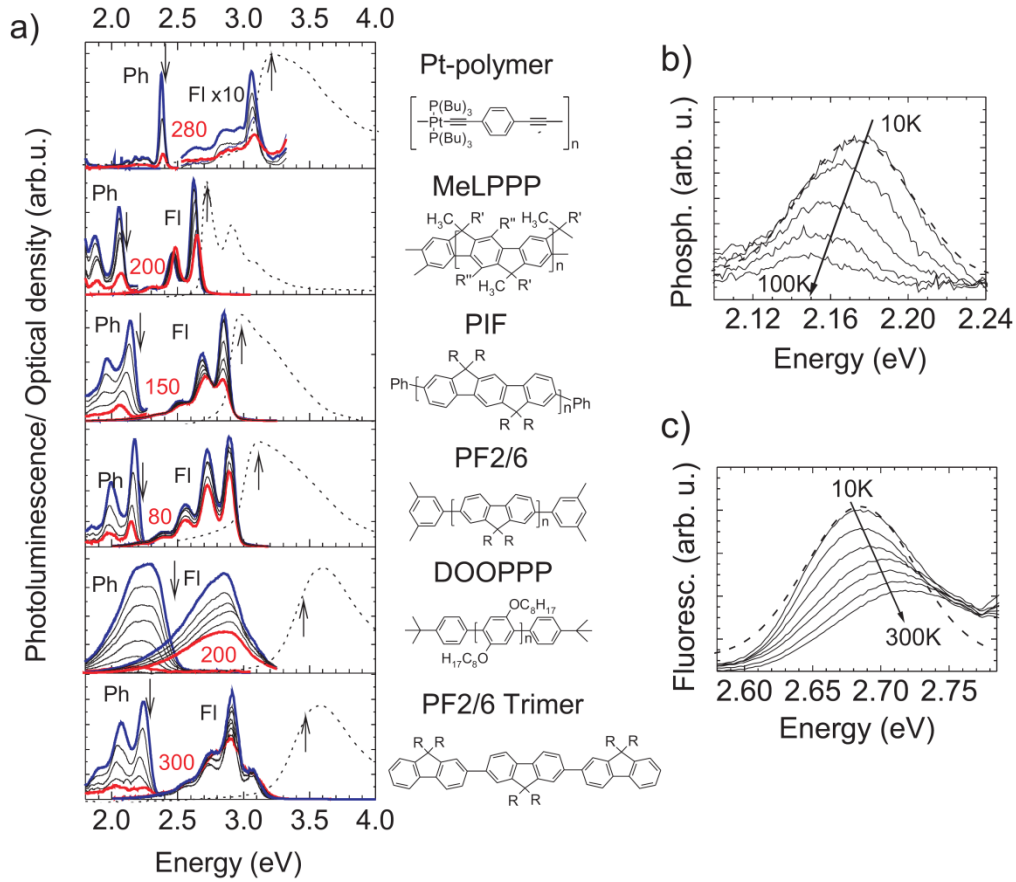


FIG. 2. (Color online) (a) Fluorescence (Fl) and phosphorescence (Ph) spectra (solid lines) at selected temperatures for Pt-polymer, MeLPPP, PIF, PF2/6, DOOPPP, and PF2/6 Trimer (top to bottom) along with the absorption spectra at 300 K (dotted line). The data for the Pt-polymer are replotted for ease of comparison from Sudha Devi *et al.* (Ref. 23). The smoothed emission spectra are shown from 10 K (blue upper thick line) onwards until the signal disappears (red lower thick line) at the temperature indicated in the figure. The arrow indicates the center of the DOS. The chemical structures and abbreviations for the materials are shown on the side of the respective spectra with  $R=2$ -ethylhexyl,  $R'=1,4$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- $n$ -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, and  $R''=n$ -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>. (b) Phosphorescence spectra of PIF between 10 and 100 K in steps of 20 K. A Gaussian curve is fitted through the curve at 10 K for comparison. (c) Fluorescence spectra of PIF between 10 and 300 K in steps of 50 K. A Gaussian curve is fitted through the curve at 10 K for comparison.

Fig. 3. For the phosphorescence, the 0-0 position was read directly off the spectra. If necessary, a Gaussian curve was fitted through the peak such as to better define the center of the peak. In contrast, for fluorescence, the energy was taken from the 0-1 vibrational peak and the energetic separation between the 0-0 and the 0-1 transition at 10 K was added as a constant offset. This correction is necessary since the 0-0 emission can be distorted by reabsorption effects, which become particularly prominent at elevated temperatures due to inhomogeneous broadening of the absorption band. Such reabsorption effects are especially strong for materials with a small Stokes' shift such as MeLPPP and PIF.

We note that the characteristic temperature  $T_c$  below which the phosphorescence bears out a hypsochromic shift is lower for systems in which the inhomogeneous width of the  $T_1 \rightarrow S_0$  0-0 emission is smaller. Since this bandwidth is a measure of the degree of disorder, this observation is an indication that both the absolute spectral shift as well as the temperature range over which it occurs are controlled by disorder. As an assessment of degree of disorder the  $S_1 \rightarrow S_0$  and the  $T_1 \rightarrow S_0$  spectra were fitted to Franck-

Condon progressions to give variances  $\sigma_S$  and  $\sigma_T$  for singlet and triplet states, respectively, over a broad temperature range. The temperature dependence of  $\sigma$  is displayed in Fig. 4. There is only a minor temperature dependence, in particular, for the triplet state. We note that the present value of  $\sigma_T$  for PF2/6 (37 meV) is close to the value of 41 meV deduced earlier from delayed fluorescence studies.<sup>15,25</sup> It is particularly gratifying that this value of  $\sigma_T$  for PF2/6 is also in agreement with the value inferred from the temperature dependence of the exciton diffusion.<sup>26</sup>

#### IV. DISCUSSION

Over the past decade, a good qualitative understanding of spectral diffusion has been obtained.<sup>27</sup> A basic assumption of the model is that excitations, i.e., excitons or charge carriers, execute random walks within a manifold of localized states with a Gaussian-shaped DOS. The Gaussian shape has been verified spectroscopically and via an analytic theory.<sup>9</sup> The dynamics of a packet of noninteracting excitations generated at arbitrary start energies has been modeled consistently in

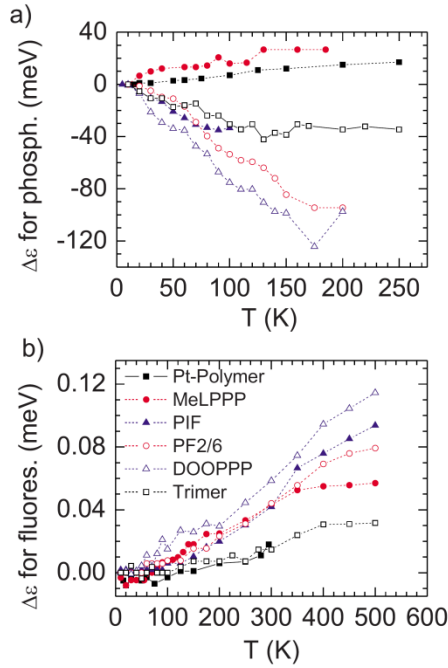


FIG. 3. (Color online) Energies of the 0-0 peak position of (a) the phosphorescence spectra and (b) the fluorescence spectra for the Pt-polymer, MeLPPP, PIF, PF2/6, DOOPPP, and PF2/6 Trimer. The energies are given relative to the 0-0 position at 10 K. The dotted lines serve as a guide to the eye.

terms of effective-medium methods,<sup>12</sup> Monte Carlo simulation,<sup>12</sup> and stochastic hopping theory.<sup>27,28</sup> In these works it was shown that an excitation, be it a charge carrier or an exciton of either singlet or triplet character, executes a random walk in which it tends to relax toward the tail states of the DOS. Charge carriers and triplet excitons migrate usually via short-range orbital overlap interactions such as Dexter-type exchange coupling. Of course, the jump rate for triplets excitons is much lower than that of charge carriers because in triplet exciton motion two charges have to be exchanged simultaneously. Singlet excitons, in contrast, migrate via (long-range) Förster-type dipole coupling.<sup>29-31</sup> The absolute timescale of the energetic relaxation depends on the coupling strength between the sites and on the starting energy of an excitation within the DOS but, remarkably, the functional dependence of the excitation energy on time and temperature,  $\epsilon(t, T)$ , is independent of the type of coupling.<sup>12</sup> The general functional dependence is shown as schematic in Fig. 5 and will be discussed below.

Let us first note that the relaxation pattern is independent on whether or not the excitations are dressed with lattice distortion (polaron). This has been verified by comparing the time-resolved shift of fluorescence spectra of poly(2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) and an analogous polymer in which the phenylene groups have been replaced by biphenylene group. In the latter, the torsional motion in the biphenylene group gives rise to a significant polaronic contribution to exciton transfer, yet the time dependence of the relaxation pattern is independent of the presence of the polaronic contribution, except for a scaling factor regarding the minimum jump

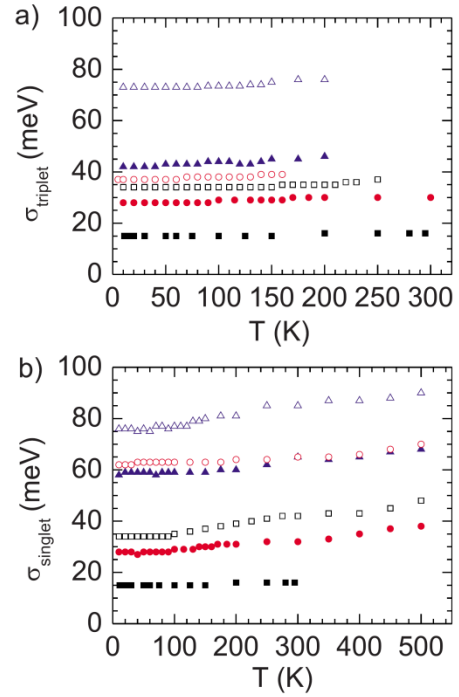


FIG. 4. (Color online) The temperature dependence of the disorder parameter  $\sigma$  for Pt-polymer, MeLPPP, PIF, PF2/6, DOOPPP, and PF2/6 Trimer for (a) phosphorescence and (b) fluorescence as shown in Fig. 3(b).

time.<sup>32</sup> In the case of polaronic excitations this jump time is temperature activated and both polaron effects and disorder contribute to the temperature dependence.

As mentioned in the introduction to this paper, there are two processes that become relevant at lower temperatures, that is, first the termination of spectral diffusion when the jump time exceeds the lifetime of the excitation and second the kinetic frustration of the relaxation. We shall now consider in greater detail the first process. The minimum jump time an excitation needs is given by the reciprocal jump rate ( $\nu_0$ ) between two isoenergetic sites in the center of the DOS, as this is the fastest possible jump. As time proceeds the excitations relax energetically featuring approximately a  $\Delta\epsilon/\sigma \propto \log \nu_0 t$  law. This time dependence of the relaxation arises since the number of target sites decreases as the relaxation process proceeds. Concomitantly, the diffusivity of the excitations also decreases. In the course of a relaxation process at intermediate temperatures an excitation may find it easier to make a thermally activated upward jump in order to continue its relaxation path rather than executing an exothermic long-distance jump. Eventually quasiequilibrium between upward and downward jumps will be attained at an energy  $\epsilon_\infty = -\sigma^2/kT$  relative to the center of a DOS with variance  $\sigma$ . In passing, we note that thermally activated upward jumps are necessary for an excitation to diffuse. This is reflected for instance in the temperature dependence of charge-carrier mobility. It should also manifest itself in temperature-activated exciton diffusion.

Figure 5 depicts the course of relaxation in a schematic way. During relaxation the mean energy, i.e., the center of the occupational DOS, features a  $\Delta\epsilon/\sigma$  vs  $\log \nu_0 t$  law inde-

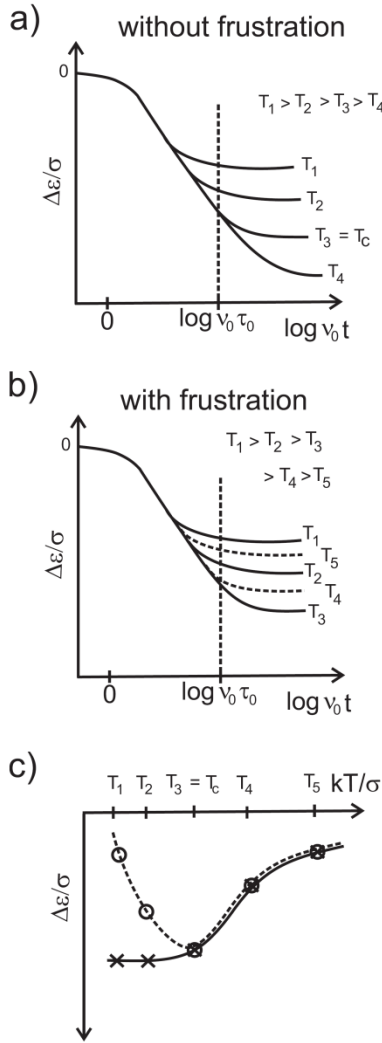


FIG. 5. Schematic illustration of  $\Delta\epsilon/\sigma$  vs  $\log \nu_0 t$  for excitations with finite lifetime, drawn for different temperatures  $T$  (a) without frustration and (b) in presence of frustration. At the exciton lifetime  $\tau_0$  the relaxation of excitons is stopped. Without frustration, the normalized mean energy  $\Delta\epsilon/\sigma$  becomes temperature independent, yet in the presence of frustration,  $\Delta\epsilon/\sigma$  raises with decreasing temperature. (c) The dependence of  $\Delta\epsilon/\sigma$  vs  $\sigma/kT$  in the absence of frustration (solid line, crosses) and in the presence of frustration (dotted line, circles).

pendent of  $\sigma$ . Quasiequilibrium will be attained at a characteristic time that increases upon lowering the temperature [Fig. 5(a)]. Since the lifetime of the excitons is finite, the relaxation process is terminated at the exciton lifetime. This has an important bearing on the temperature dependence of the mean energy of the packet of excitons. Figure 5(a) indicates that at higher temperatures excitons can relax to quasiequilibrium and a plot of  $\Delta\epsilon(T)/\sigma(T)$  should obey  $\Delta\epsilon(T)/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$  law because  $\Delta\epsilon(T) = -\sigma(T)^2/kT$  [Fig. 5(c)]. Below a demarcation temperature ( $T_c$ ) the relaxation of excitons is terminated at the exciton lifetime. This implies that the normalized mean energy  $\Delta\epsilon(T)/\sigma(T)$  must become temperature independent for  $T < T_c$ . So far, we have tacitly assumed that diffusional relaxation of excitations is not kinetically blocked.

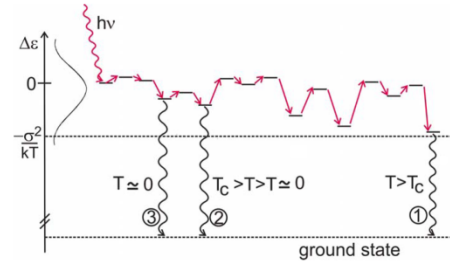


FIG. 6. (Color online) Schematic illustrating the appearance of frustrated spectral diffusion at different temperatures as described in the text.

The second process, that can become relevant at low temperatures, is a frustration of the relaxation process. This is illustrated in Figs. 5(b) and 6. Recall that an excitation tends to follow the fastest decay route in order to reach low lying tail states of the DOS [case (1) in Fig. 6]. As already mentioned, this can and often does involve intermediate thermal activation toward a higher lying transport site. Upon lowering the temperature the number of acceptor sites with still lower energy decreases and the need for intermediate activation increases. As a result the relaxation process and, concomitantly, the diffusivity is slowed down. At  $T < T_c$ , some intermediate thermal activation required for subsequent relaxation still occurs, yet it is insufficient for attaining quasiequilibrium. Therefore, excitons will emit before they reach quasiequilibrium and concomitantly the emission will be hypsochromically shifted [case (2) in Fig. 6 and T4 in Fig. 5(b)]. In the  $T \rightarrow 0$  limit thermal activation is completely frozen and a detour involving a higher lying site is blocked. Therefore excitons can relax within the DOS only via energy-dissipative jumps and eventually long-distance jumps [case (3)]. Mean-field theories fail to account for this effect which was borne out, however, in Monte Carlo simulations.<sup>13</sup> Meanwhile it has been explained in terms of analytically solved Master-equation dynamics<sup>13</sup> in the  $T \rightarrow 0$  limit. Since this freezing effect of relaxation at very low temperatures is associated with isolated sites from which nonactivated jumps to lower lying target sites are unavailable during their lifetime, it should only be observable for charge carriers and triplet excitons that migrate via short-ranged exchange coupling yet not for singlet excitons that diffuse via long ranged dipole coupling.

The freezing effect on triplet excitons has previously been observed in a benzophenone glass.<sup>14</sup> Gated phosphorescence spectra were measured at 6 and 80 K. At 6 K the spectral relaxation was significantly slowed as compared to 80 K and followed the  $\Delta\epsilon/\sigma \propto \sqrt{\log \nu_0 t}$  predicted by Movaghar *et al.*'s<sup>13</sup> theory in the limit of  $T \rightarrow 0$  while at 80 K,  $\Delta\epsilon/\sigma$  followed the conventional  $\Delta\epsilon/\sigma \propto \log \nu_0 t$  law. The work of Rothe and Monkman<sup>16</sup> on PF2/6 used this theory to analyze the results on the time-dependent phosphorescence of PF2/6 at 15 K. However, the complete temperature dependence of the spectral diffusion of both singlet and triplet excitons has, to our knowledge, not been reported so far.

We shall first analyze the experimental results on spectral diffusion of *singlet* excitons in our systems in terms of the concept of random walks within a Gaussian DOS. We iden-



TABLE I. Estimated center of the DOS employed for Fig. 7.

	$S_1 \leftarrow S_0$ (eV)	$T_1 \leftarrow S_0$ (eV)
Pt-Polymer	3.21	2.40
MeLPPP	2.72	2.12
PIF	3.01	2.21
PF2/6	3.10	2.22
DOOPPP	3.41	2.47
PF2/6 Trimer	3.45	2.28

tify the center of the DOS with the peak of the 300 K  $S_1 \leftarrow S_0$  0-0 absorption and we infer its width  $\sigma(T)$  from a Franck-Condon fit to the fluorescence spectrum at different temperatures. The values derived in this way for the center energy of the DOS are listed in Table I and are marked by arrows in Fig. 2. Then we plot the energy difference  $\Delta\epsilon(T)$  between the center of the DOS and the center of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 fluorescence band normalized to  $\sigma(T)$ ,

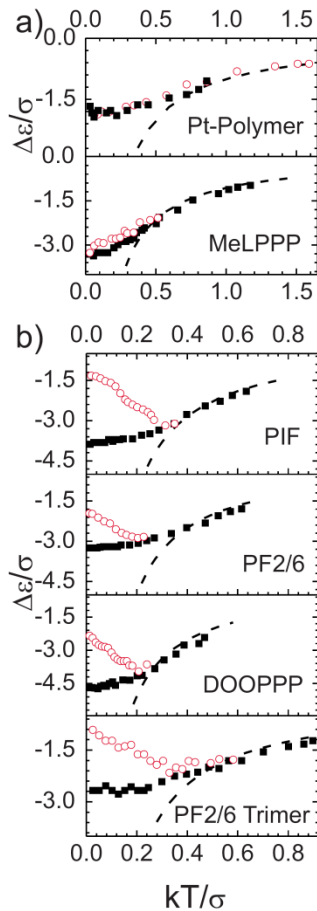


FIG. 7. (Color online) Energy difference  $\Delta\epsilon$  between the center of the DOS and the center of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 fluorescence band (black filled squares) or the center of the  $T_1 \rightarrow S_0$  0-0 phosphorescence band (red open circles) normalized to  $\sigma$  versus  $kT/\sigma$ . The dashed curve is the theoretically predicted  $\Delta\epsilon/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$  dependence. (a) For the low-disorder materials Pt-polymer and MeLPPP and (b) for PIF, PF2/6, DOOPPP, and the PF2/6 trimer.

i.e.,  $\Delta\epsilon(T)/\sigma(T)$ , versus  $kT/\sigma(T)$ . The result is shown in Fig. 7. The dashed curve is the theoretically predicted  $\Delta\epsilon(T)/\sigma(T) = -\sigma(T)/kT$  dependence.

Figure 7 demonstrates that at moderate temperatures, i.e.,  $kT/\sigma > 0.2-0.5$ , the agreement between experiment and theory is excellent. At lower temperatures  $\Delta\epsilon/\sigma(T)$  saturates. This is a signature of the excitons decaying intrinsically before they can continue their relaxation pathway toward the bottom states of the DOS. Therefore the fluorescence spectrum must become independent of temperature. The saturation values of  $\Delta\epsilon/\sigma$  between  $-3$  and  $-4$  for PF2/6, MeLPPP, PIF, and DOOPPP, and PF2/6 Trimer translates into a critical concentration of acceptors below which energy transfer of singlet excitons is blocked. The fraction of these acceptor sites is given by the value of the integral over the density of states, i.e.,  $\int_{-\infty}^{-\Delta\epsilon/\sigma} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp(-\frac{\Delta\epsilon^2}{2\sigma^2}) d\Delta\epsilon$ . The saturation value of  $\Delta\epsilon/\sigma$  is less for the Pt-polymer ( $\sim -1.5$ ). The likely reason is the short lifetime of the  $S_1$  state due to efficient intersystem crossing to the triplet manifold. The quantitative agreement between experiment and theory proves that (i) spectral diffusion of singlets is terminated at low temperatures, yet it is not frustrated and that (ii) the Stokes shift between absorption and fluorescence including its temperature dependence is essentially determined by spectral diffusion rather than by conformational site relaxation.

We shall now discuss the temperature dependence of the phosphorescence spectra in our systems. Except for MeLPPP and the Pt-polymer the temperature induced shift of the phosphorescence spectra is fundamentally different from that of the fluorescence spectra. Unfortunately triplet quenching at higher temperatures precludes collecting phosphorescence data above 100 K in case of PF2/6 and around 200 K for the other materials. Figure 2 demonstrates that the 0-0 peak position of the  $T_1 \rightarrow S_0$  transition features a hypsochromic shift upon further cooling. For analyzing the data we take the disorder parameter  $\sigma_T(T)$  of triplet excitons from the  $T_1 \rightarrow S_0$  emission and choose the center of the DOS of triplet states freely under consideration of the mirror symmetry between emission and absorption and of the width of the triplet DOS. The values derived are listed in Table I. This allows plotting the energetic shift as a function of temperature on a  $\Delta\epsilon(T)/\sigma_T(T)$  vs  $kT/\sigma(T)$  scale. The result is included in Fig. 7. While the two low-disorder compounds Pt-polymer and MeLPPP show a behavior like that of the singlets, all of the other compounds show a shallow minimum for the  $\Delta\epsilon/\sigma_T$  data at a normalized temperature of  $kT/\sigma \sim 0.2-0.3$ . At lower temperatures  $\Delta\epsilon/\sigma$  increases. Overall, the increase from the minimum value to the  $T \rightarrow 0$  value exceeds  $1\sigma$ . This is consistent with Movaghar *et al.*'s<sup>13</sup> theory of frustrated diffusion in the  $T \rightarrow 0$  limit. The results thus document (i) the occurrence of frustrated diffusion below a critical temperature  $T_c$  of less than about  $(0.2-0.3) \sigma/k$  and (ii) that the degree of frustration, inferred from the hypsochromic shift of the phosphorescence spectra at low temperatures, increases as the  $T \rightarrow 0$  limit is approached. Interestingly, this effect is not observed with MeLPPP and the Pt-polymer that are the least disordered systems in the series of compounds investigated.

To summarize our analysis of the experimental data, above  $T_c$  we observe a bathochromic shift upon lowering the

temperature for the singlet state in all materials we investigated. The bathochromic shift also occurs for the triplet state in the two compounds where data could be collected in this range, that is, the Pt-polymer and the PF2/6 trimer. Below  $T_c$ , we observe a *termination* of the relaxation process for the singlet state in all compounds and for the triplet state in the two more ordered polymers MeLPPP and Pt-polymer. In contrast, relaxation is *frustrated* for the triplet states in the remaining polymers and in the PF2/6 trimer. One may ask what causes the difference in relaxation behavior. The variation observed for the triplets between MeLPPP and the Pt-polymer on the one side, and PIF, PF2/6, DOOPPP, and PF2/6 trimer on the other side indicate that the spin state by itself or oligomer length are not sufficient to explain the results. Similarly, polaronic effects cannot be invoked to explain the occurrence of termination or frustration behavior. One might argue that the temperature-dependent shifts of fluorescence and phosphorescence be a consequence of a temperature-dependent geometric distortion, i.e., a temperature-dependent (true) Stokes' shift. The geometric relaxation energy is given by the product of vibration energy times Huang-Rhys factor. Any change in the relaxation energy and, in particular, any effect of temperature should therefore be manifested in a change in the Huang-Rhys factor. If we consider PF2/6 as an example, we observe shifts in the phosphorescence spectra (from 10 to 80 K) and the fluorescence spectra (from 10 to 150 K) of about -30 and 20 meV, respectively (Fig. 3). However, if we normalize the associated emission spectra displayed in Fig. 2 to the 0-0 peak we find no difference in the ratio of 0-1 to 0-0 peak, i.e., the Huang-Rhys factor is constant. From this it follows that the shifts observed cannot be explained by geometric relaxation effects. Similarly, we note that the intensity of the vibrational side peaks in MeLPPP is comparable to that of PIF and PF2/6 while that in the Pt-polymer is much lower, so the appearance or lack of frustration does not correlate with the geometric relaxation energy.

The appearance of frustration can also not be assigned to the degree of disorder present in a compound. First, the variance of the occupational DOS in a singlet state is equal or larger than that in the triplet state and second, the lack of frustration in MeLPPP and the Pt-polymer cannot be due to their lower variance of the DOS since this is taken care of by normalizing the data to units of  $\sigma$ . It is worthwhile recalling that the frustration event is caused by the need for an activation energy in order to reach a far away lower energy site via a higher energy detour over nearby sites. From this it follows that the appearance of frustration is associated with the distance over which the coupling between sites occurs. Singlet states diffuse mainly via dipole-dipole coupling (Förster-type energy transfer) that, by nature of its  $R^{-6}$  dependence, allows for transfer between sites at considerable distance such as a few nanometers. Within a Förster radius of a few nanometers, the existence of a site with lower energy is likely and so energetic relaxation via diffusion can proceed without the need for an activation energy for a large number of jumps. Triplet transfer, in contrast, requires orbital overlap and so relaxation requires either a lower energy nearest neighbor or, alternatively, a phonon mode that allows for thermal activation to a higher energy neighboring site. This short range of

the coupling results in the frustration process outlined above and this is observed for the PIF, PF2/6, DOOPPP polymers, and the PF2/6 trimer. The two polymers MeLPPP and Pt-polymer where termination of spectral diffusion is observed are characterized by a low degree of disorder in the occupational DOS. We repeat and stress that the small variance of the DOS, and the associated lower activation energy required for triplet state diffusion, cannot account for the absence of frustration, as is evident from considering data normalized to units of  $\sigma$ . Rather, it is a different phenomenon often associated with weak disorder that causes the lack of frustration. Weak disorder implies that the exciton is spread out over a larger effective conjugation length. As a consequence, the exciton can sample a larger number of neighbor chains that can act as target sites for nonactivated triplet exciton transfer. Thus, the reason for frustrated diffusion is suspended. We therefore come to the conclusion that the long-range interaction, characteristic for singlets, causes the termination behavior of their spectral diffusion while the short-range coupling for triplets in at least moderately disordered materials gives rise to frustration. An interesting case to study in future will be charge carriers that, like triplets, rely on orbital overlap for transfer, yet that also, like triplets in MeLPPP, can delocalize over a large part of the chain.

Since there is currently no theory available to calculate the temperature dependence of frustrated spectral diffusion, the experimental data cannot be compared with theory. One can only compare the  $\Delta\epsilon/\sigma_T$  values in the  $T \rightarrow 0$  limit with the prediction of Movaghar *et al.*'s theory<sup>13</sup> for a realistic choice for the ratio between the minimum exciton jump time in a hypothetically ordered hopping system and the intrinsic exciton lifetime. It predicts  $\Delta\epsilon/\sigma_T \sim -2$  at  $T \rightarrow 0$ , consistent with experiment. One may go one step further and identify elements for a future theoretical concept that rests upon the description of the phenomenon of frustrated spectral diffusion outlined in the beginning of this discussion. The essential idea is the following: Once a packet of excitons in a hopping system with short-range coupling has relaxed to a critical energy within the DOS, further relaxation requires thermal activation to an exciton mobility edge  $\epsilon_{mob}$ . The mobility edge denotes the energy within the DOS at which an exciton can execute jumps without requiring thermal activation. The probability to reach that mobility edge  $\epsilon_{mob}$  is controlled by a Boltzmann factor,  $\nu_\infty \exp\{-[\epsilon_{mob} - \epsilon(T)]/kT\}$ . Activation to the mobility edge has to compete with intrinsic exciton decay, i.e.,  $\nu_\infty \exp\{-[\epsilon_{mob} - \epsilon(T)]/kT\} \gtrsim \tau^{-1}$ . ( $\tau$  is the lifetime of the exciton) Since both  $\tau^{-1}$  and  $\nu_\infty$  are essentially temperature independent in the low-temperature range where frustration occurs, the Boltzmann factor has also to be temperature independent implying that  $[\epsilon_{mob} - \epsilon(T)]/\sigma \sim kT/\sigma$ , i.e., the energy of packets of excitons should increase linearly with decreasing temperature toward  $\epsilon_{mob}$  in the  $T \rightarrow 0$  limit. It is obvious that mapping this process into a two level system is a serious oversimplification because it ignores the stochastic character of this highly complicated process but this outline can be considered as a zero-order approach to treat triplet relaxation under the condition of frustration.

## V. CONCLUSIONS

The present work provides a spectroscopic assessment of relaxation of excitations migrating incoherently in a disor-



HOFFMANN *et al.*PHYSICAL REVIEW B **81**, 115103 (2010)

dered organic solid featuring a Gaussian-type density-of-states distribution. Test systems investigated are a series of conjugated polymers and a trimer employing fluorescence and phosphorescence spectroscopy within a temperature range between 10 and 500 K. In order to rationalize the temperature dependence of the Stokes' shift between absorption and fluorescence in a quantitative fashion it is both necessary and sufficient to invoke Movaghar *et al.*'s hopping theory for excitations that couple by long-range dipole interactions.<sup>12</sup> In contrast, the phosphorescence spectra of the majority of compounds feature a hypsochromic shift below a certain critical temperature, i.e., the spectra shift toward the blue spectral range upon lowering the temperature. This is a signature of the occurrence of frustrated relaxation/

diffusion. The reason is that triplet excitons couple by short-range orbital overlap interaction. This leads to localization within the exciton lifetime. A critical test of this concept is provided by the observation that the frustration effect is suspended in systems with weak disorder and, accordingly, longer effective conjugation length that allows excitons to explore a larger number of acceptor sites.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This project was funded by the German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development (GIF) under Contract No. I-897-221.10/200.

\*Author to whom correspondence should be addressed; anna.koehler@uni-bayreuth.de

<sup>1</sup>J. L. Bredas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, *Chem. Rev.* **104**, 4971 (2004).

<sup>2</sup>S. R. Forrest, *Nature (London)* **428**, 911 (2004).

<sup>3</sup>F. I. Wu, X. H. Yang, D. Neher, R. Dodda, Y. H. Tseng, and C. F. Shu, *Adv. Funct. Mater.* **17**, 1085 (2007).

<sup>4</sup>J. Gilot, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, *Nature Mater.* **6**, 704 (2007).

<sup>5</sup>J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nature Mater.* **6**, 497 (2007).

<sup>6</sup>H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science* **280**, 1741 (1998).

<sup>7</sup>H. Bässler, *Phys. Status Solidi B* **175**, 15 (1993).

<sup>8</sup>P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).

<sup>9</sup>L. Kador, *J. Chem. Phys.* **95**, 5574 (1991).

<sup>10</sup>V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey, and J. L. Bredas, *Chem. Rev.* **107**, 926 (2007).

<sup>11</sup>S. C. J. Meskers, J. Hubner, M. Oestreich, and H. Bässler, *J. Phys. Chem. B* **105**, 9139 (2001).

<sup>12</sup>B. Movaghar, M. Grunewald, B. Ries, H. Bässler, and D. Wurtz, *Phys. Rev. B* **33**, 5545 (1986).

<sup>13</sup>B. Movaghar, B. Ries, and M. Grunewald, *Phys. Rev. B* **34**, 5574 (1986).

<sup>14</sup>R. Richert, H. Bässler, B. Ries, B. Movaghar, and M. Grunewald, *Philos. Mag. Lett.* **59**, 95 (1989).

<sup>15</sup>D. Hertel, H. Bässler, R. Guentner, and U. Scherf, *J. Chem. Phys.* **115**, 10007 (2001).

<sup>16</sup>C. Rothe and A. P. Monkman, *Phys. Rev. B* **68**, 075208 (2003).

<sup>17</sup>A. Köhler and H. Bässler, *Mater. Sci. Eng. R* **66**, 71 (2009).

<sup>18</sup>H. Thiem, M. Jandke, D. Hanft, and P. Strohhriegl, *Macromol. Chem. Phys.* **207**, 370 (2006).

<sup>19</sup>H. Thiem, M. M. Rothmann, and P. Strohhriegl, *Des. Monomers Polym.* **8**, 619 (2005).

<sup>20</sup>S. Merlet, M. Birau, and Z. Y. Wang, *Org. Lett.* **4**, 2157 (2002).

<sup>21</sup>S. P. Huang, G. S. Huang, and S. A. Chen, *Synth. Met.* **157**, 863 (2007).

<sup>22</sup>U. Scherf and K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **12**, 489 (1991).

<sup>23</sup>L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **78**, 045210 (2008).

<sup>24</sup>I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L. Sudha Devi, P. Heremans, H. Bässler, and A. Köhler, *Phys. Rev. B* **78**, 045211 (2008).

<sup>25</sup>C. Rothe and A. Monkman, *J. Chem. Phys.* **123**, 244904 (2005).

<sup>26</sup>S. T. Hoffmann, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohhriegl, H. Bässler, and A. Köhler (unpublished).

<sup>27</sup>V. I. Arkhipov, I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, and H. Bässler, in *Semiconducting Polymers*, edited by G. Hadziioannou and G. G. Malliaras (Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007), Vol. 1, p. 275.

<sup>28</sup>V. I. Arkhipov, P. Heremans, E. V. Emelianova, G. J. Adriaenssens, and H. Bässler, *Chem. Phys.* **288**, 51 (2003).

<sup>29</sup>G. D. Scholes, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **54**, 57 (2003).

<sup>30</sup>T. Förster, *Ann. Phys.* **437**, 55 (1948).

<sup>31</sup>D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).

<sup>32</sup>K. Brunner, A. Tortschanoff, C. Warmuth, H. Bässler, and H. F. Kauffmann, *J. Phys. Chem. B* **104**, 3781 (2000).

## 8.5 Teilarbeit D (Inhomogene Linienverbreiterung)

Hoffmann, S. T.; Bäessler, H.; Köhler, A.,

What Determines Inhomogeneous Broadening of Electronic Transitions in Conjugated Polymers?

*J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, (51).





## What Determines Inhomogeneous Broadening of Electronic Transitions in Conjugated Polymers?

Sebastian T. Hoffmann, Heinz Bässler, and Anna Köhler\*

Experimentalphysik II, Universität Bayreuth, Bayreuth

Received: August 5, 2010; Revised Manuscript Received: November 8, 2010

Energetic disorder is manifested in the inhomogeneous broadening of optical transitions in  $\pi$ -conjugated organic materials, and it is a key parameter that controls the dynamics of charge and energy transfer in this promising class of amorphous semiconductors. In an endeavor to understand which processes cause the inhomogeneous broadening of singlet and triplet excitations in  $\pi$ -conjugated polymers we analyze continuous wave absorption and photoluminescence spectra within a broad range of temperatures for (i) oligomers of the phenylenevinylene family (OPVs) and MEH-PPV in solution and (ii) bulk films of MEH-PPV and members of the poly(*p*-phenylene) family (PPPs). We use a Franck–Condon deconvolution technique to determine the temperature dependent  $S_1$ – $S_0$  0–0 and  $T_1$ – $S_0$  0–0 transition energies and their related variances. For planar compounds, the transition energies can be related to the oligomer length, which allows us to infer the effective conjugation length for the nonplanar compounds as a function of temperature. With this information we can distinguish between intrachain contributions to the inhomogeneous line broadening that are due to thermally induced torsional displacements of the chain elements, and other contributions that are assigned largely to dielectric interactions between the chain and its environment. We find that in solution, temperature-induced torsional displacements dominate the line broadening for the alkyl derivatives of OPVs while in the alkoxy derivatives the Van der Waals contribution prevails. In films,  $\sigma$  is virtually temperature independent because disorder is frozen in. We also establish a criterion regarding the ratio of inhomogeneous line broadening in singlet and triplet states. The results will be compared to a recent theory by Barford and Trembath.

### 1. Introduction

The distribution of excited states is a fundamental property of an ensemble of chromophores constituting an organic semiconductor. It controls the absorption, the fluorescence, and the phosphorescence spectra, as well as interactions among the chromophores. Manifestations of the latter are charge and energy transfer that are of paramount importance for the operation of optoelectronic devices.<sup>1–3</sup> Understanding the underlying mechanisms that contribute to the density of states distribution is therefore a timely challenge toward designing materials with improved structure–property relations.

The optical spectroscopy of organic compounds is dominated by transitions among excitonic singlet and triplet states that couple to molecular vibrations. In materials that lack translational symmetry, i.e., fluid or solid solutions, molecularly doped polymers, or neat polymers, optical transitions are inhomogeneously broadened. This is a signature of disorder that can be of variable origin. For example, in a dense system, an optical transition dipole couples to the induced dipoles in the surrounding medium. This is a Van der Waals type polarization effect that causes the shift between the energies of the excited chromophore in the gas phase and the medium. Since the coupling strength depends on many internal parameters and thus obeys a random statistic, the profile of the resulting inhomogeneously broadened transition is of a Gaussian shape.<sup>4</sup> Line broadening can further be enhanced by randomly oriented permanent dipoles in the environment.<sup>5–7</sup> A similar Van der Waals type polarization effect occurs when an electron is added to or removed from a chromophore. In this case it is the energy

level of the ionic species that is inhomogeneously broadened.<sup>8,9</sup> Unfortunately, in organic media, direct transitions from the ground state to ionized states are not amenable to optical spectroscopy but are revealed in an indirect way by studies on charge transport, for instance, in molecularly doped polymers used in electrophotography.<sup>10</sup> Typically, the variance of the density of states (DOS) distribution of charge transporting states is about 100 meV but is about 50 meV for excitonic states, with larger values for singlets than for triplets.<sup>8</sup> However, one should be aware that in a fluid system the Van der Waals coupling of an excited chromophore is a dynamic property because of time and temperature dependent solvation. If the solvent shell next to the chromophore changes upon excitation, this can have a feedback effect on the inhomogeneous line broadening and, concomitantly, on the Stokes' shift between absorption and emission.<sup>11</sup>

In addition to the intermolecular contribution to the inhomogeneous line broadening discussed so far, an intramolecular element can arise from the conformational disorder of a chromophore. This occurs for example in  $\pi$ -conjugated polymers. The general notion is that a polymer can be considered as a chain of chromophores comprising a statistically varying number of repeat units.<sup>12–17</sup> Since electronic coupling between chromophores is weaker than the coupling within the chromophore, the electronic excitations behave like a particle in a box whose energy levels depend on the length of the box. The so-called conjugation length or, synonymously, the electronic persistence length that defines the chromophore is limited mainly by conjugation breaks and/or by torsional displacements of the repeat units such as thiophene or phenylene rings, though other effects have also recently been suggested.<sup>18,19</sup>

\* Corresponding author. E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de.

The purpose of the present work is to identify spectroscopically the origin of disorder in  $\pi$ -conjugated polymers and to distinguish between the relative contribution from intrachain torsions and that from other effects, mainly by the polarization of the environment. In our study we apply continuous wave (cw) absorption and photoluminescence spectroscopy. Absorption provides snapshots of the momentary density of states during optical excitation while photoluminescence probes the excitation after chain relaxation to a quasi static state is completed. To monitor the temporal course of chain relaxation would require time-resolved or even ultrafast detection techniques.<sup>20–24</sup> Note, however, that the time averaged, quasi-static density of states is the relevant parameter that controls energy and charge transfer in  $\pi$ -conjugated films because the rates of interchain charge and energy exchange are usually much lower than intrachain structural relaxation.<sup>23,25</sup>

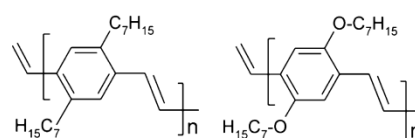
The present work was stimulated by the theoretical treatment of disorder of a poly(*p*-phenylene) chain by Barford and Trembath.<sup>18</sup> They investigated the temperature dependence of inhomogeneous line broadening for singlet and triplet excitons on a poly(*p*-phenylene). In their approach, they differentiate between thermally induced static disorder due to torsional displacements and the static effect of the polarization of the environment. The torsionally induced intrachain contribution is included by considering a parametrized biphenyl torsion potential, while the Van der Waals contribution is included by embedding the chromophore in a dielectric medium. Not included in the theory are, first, impediments to torsions on the chromophore, e.g., by interactions between the side chains of the chain and its environment and, second, structural dynamics of the environment such as solution or glass dynamics. The authors found that there is a correlation between the conformational disorder and the conjugation length defined as the spread of the center of mass wave functions of the (two-particle) exciton.<sup>18,26</sup> Among the results are the predictions

(i) that the inhomogeneous line width in solution scales with  $T^{2/3}$  where  $T$  is the absolute temperature. (Note that for a given disorder  $\sigma$  the inhomogeneous line width of absorption scales with  $\sigma^{4/3}$  in their model.<sup>19</sup> In ref 18, Barford and Trembath find that the disorder depends on temperature as  $\sigma \sim T^{1/2}$ , implying a corresponding dependence of the absorption line width as  $\sim T^{2/3}$ ).

(ii) that the triplet excitons are more spatially localized than singlets, and furthermore that the relative off-diagonal disorder in absorption due to torsions is larger for triplets than for singlets.

(iii) that the absorption line width is roughly on the order of 0.5 eV.

To probe whether the theory of Barford and Trembath is applicable to materials in the solid state or in solution, we experimentally studied the inhomogeneous line broadening in oligomeric and polymeric  $\pi$ -conjugated systems in both solution and bulk films over a broad temperature range. We quantitatively distinguish the various contributions to disorder and compare the temperature dependent line broadening in rigid systems to that in systems in which torsional motions can be important. When comparing the predictions by Barford and Trembath to the experimental results, we find that there are some issues that might be worth addressing in future work. For example, in fluid solution the inhomogeneous line broadening of absorption does increase with temperature, albeit with a slightly stronger temperature dependence than the predicted  $T^{2/3}$ . We also identify systems in which the line width of phosphorescence is the same or smaller than that in fluorescence. This is the opposite order



**Figure 1.** Structure of heptyl-OPVn (left) and heptoxy-OPVn (right). To take account of the extension of the  $\pi$ -electron distribution by the terminal vinylene groups, we characterize the length of the oligomers by the number  $N$  of vinyl bonds, with  $N = n + 1$  where  $n$  is the number of phenylene–vinylene groups.

of what is predicted by theory, though we note that the theoretical predictions are valid only for absorption, while the experimental data on triplets can only be gathered through emission measurements. Furthermore, the experimentally derived line widths, in particular the Van der Waals contribution, are lower than those predicted by the theory. The experimental results allow us to establish a consistent concept to account for disorder-induced line broadening in  $\pi$ -conjugated polymers.

We consider three classes of materials: poly(*p*-phenylenevinylene)s (PPVs), poly(*p*-phenylenes) (PPPs), and a Pt-containing poly(*p*-phenyleneethylenes). Our investigations focus on the PPVs. We analyze literature results on alkyl-<sup>27</sup> and alkoxy-substituted<sup>28</sup> phenylenevinylene oligomers (OPVn) and compare them with additional measurements we made on the polymer MEH-PPV in fluid solution, in solid solution, and in neat film. This is complemented with data obtained from published spectra on the PPPs and the Pt-polymer.<sup>29</sup>

## 2. Experimental Section

The analysis of absorption and fluorescence spectra of alkyl and alkoxy derivatives of oligomers of the phenylenevinylene family is based upon the work of Narwark et al.<sup>27,28</sup> They characterized a homologous series of metathetically synthesized, monodisperse all-trans oligomers of 2,5-diheptyl-*p*-divinylbenzene (heptyl-OPVn) and 2,5-(diheptyloxy)-*p*-divinylbenzene (heptoxy-OPVn) (Figure 1) by conventional absorption and cw fluorescence spectroscopy within a temperature range between 300 and 80 K. In most cases the solvent was methyltetrahydrofuran (MeTHF). In the original work the  $n$  refers to the number of the phenylenevinylene rings. To account for fact that in metathetically synthesized oligomers there are two terminal vinylene groups that increase the size of the  $\pi$ -electron system, we shall label the oligomers as OPVn with  $N = n + 1$ . For example, OPV4 consists of four vinylene units separated by a total of three phenyl rings. This procedure will be justified by the successful parametrization of the dependence of the transition energy as a function of the chain length.

To complement the literature data, absorption and cw fluorescence were measured for films and solutions of MEH-PPV (poly(2-methoxy-5-((2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)) and for solutions of MeLPPP (a ladder-type poly(*p*-phenylene)). The MEH-PPV was received from American Dye Sources Ltd. (ADS), Canada, while MeLPPP was provided by the group of Ulrich Scherf in Wuppertal after being synthesized as described in ref 30. Absorption measurements of MEH-PPV were taken in quartz cuvettes in MeTHF solution at a concentration of  $5 \times 10^{-6}$  mol/L. All other solution measurements shown were carried out at a concentration of  $10^{-7}$  mol/L. The quantity “mol” refers to the individual repeat unit of the polymer. To prepare the thin film samples, MEH-PPV was spin-cast onto a quartz substrate from a MeTHF solution of about 15 mg/mL.

For the temperature dependent measurements of absorption or fluorescence, the cuvette or quartz substrate was placed in a continuous flow cryostat. The temperature was monitored using



## Electronic Transitions in Conjugated Polymers

a home-built temperature controller. At each temperature, we waited for 10–15 min to ensure a stable equilibrium temperature is obtained throughout the sample space. To acquire the absorption spectra, we excited using a tungsten lamp and recorded the transmission dispersed by a monochromator using a silicon diode and a lock-in amplifier. The spectra were corrected for the transmission of the setup. For the photoluminescence spectra, we excited at 405 nm (3.06 eV) using a diode laser and recorded the emission spectrum with a glass fiber connected to a spectrograph with a CCD camera attached (Oriel MS125 attached to Oriel Instaspect IV).

To obtain an accurate energetic position for the  $S_1-S_0$  0–0 transition in absorption and emission, as well as to derive the correct variance  $\sigma$  of the line width, we deconvoluted the absorption and emission bands using a Franck–Condon analysis as described in refs 31–33. For example, to model the absorption spectrum  $A(\hbar\omega)$  in the photons/energy interval, we used the expression<sup>31–33</sup>

$$A(\hbar\omega) = n^3(\hbar\omega)^3 \sum_i \frac{e^{-S_i} S_i^{n_i}}{n_i!} \Gamma \delta[\hbar\omega - (\hbar\omega_0 + \sum_i n_i \hbar\omega_i)]$$

where  $\hbar\omega_0$  is the energy of the 0–0 peak,  $\hbar\omega_i$  are the vibrational energies of the modes  $i$  taken from Raman spectra,  $n_i$  denotes the number of vibrational overtones,  $\Gamma$  is the Gaussian Lineshape operator (kept at constant variance  $\sigma$  for all modes  $i$  and overtones  $n_i$ ), and  $S_i$  is the Huang–Rhys parameter for the mode  $i$ .  $\Gamma$  is related to the variance  $\sigma$  of the line width by

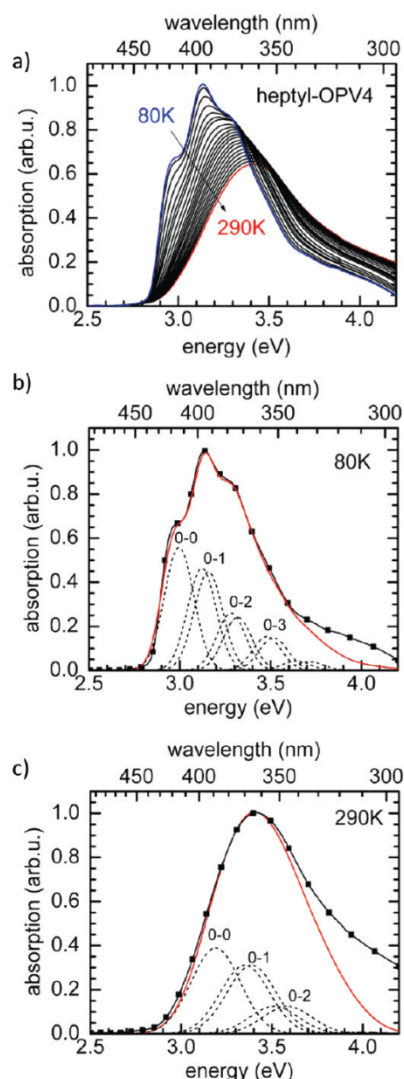
$$\Gamma = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(\hbar\omega - \hbar\omega_0)^2/2\sigma^2}$$

$n$  is the refractive index of the surrounding medium. The refractive index of MeTHF is 1.4 and can be considered constant over the range investigated, since MeTHF is transparent in this spectral range. We considered two modes  $i$  and  $n_i = 4$  overtones for each mode. For a set of spectra recorded at different temperatures, the Huang–Rhys parameters  $S_i$  were kept constant while the position of the 0–0 transition and the variance  $\sigma$  of the Gaussian Lineshape operator were allowed to vary. The modes considered were 1306  $\text{cm}^{-1}$  (C=C stretching coupled to C–H bending of the vinyl group) and 1586  $\text{cm}^{-1}$  (C–C stretching of the phenyl ring) for MEH-PPV and OPVs<sup>34</sup> and 1295  $\text{cm}^{-1}$  (aromatic ring C–C stretching vibration) and 1563  $\text{cm}^{-1}$  (inter-ring stretching mode) for the PPPs.<sup>31</sup>

The density functional theory (DFT) calculations were carried out using the B3LYP hybrid functional together with the basis set 6-311G\*. All DFT calculations were carried out with the Gaussian 09 program.

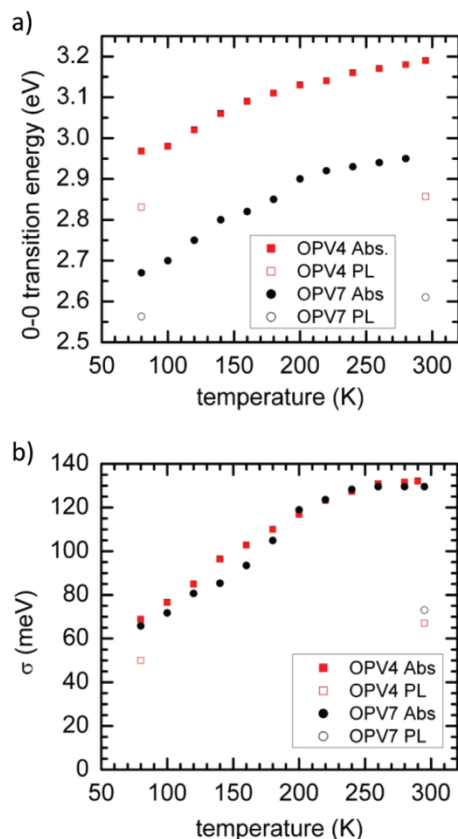
### 3. Results

Figure 2 shows the evolution of the absorption spectra of heptyl-OPV4 in MTHF solution upon cooling. These data are replotted from ref 27. The room temperature absorption spectra are broad and unstructured. Upon cooling, vibrational structure develops gradually and the absorption spectra shift toward lower energy. At 80 K, i.e., below the glass transition of MTHF, which is close to 90 K, there is a well-defined  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition. To quantify the spectral changes with temperature by the shift in the 0–0 energy and the broadening of the variation  $\sigma$  of the inhomogeneous line width, the vibrational structure of the spectra need to be deconvoluted. This is essential to obtain



**Figure 2.** (a) Absorption spectra of heptyl-OPV4 recorded in MeTHF solution at different temperatures starting at 290 K in 10 K steps down to 80 K ( $c = 4 \times 10^{-5}$  mol/L) (from ref 27). (b) and (c) show the Franck–Condon analyses of the spectra at 80 and 290 K, respectively. The experimental data are shown as black lines with squares; the fit is indicated as a red solid line. For illustration, the 0–0 peak as well as the first few overtones of the two vibrational modes involved in the progression are indicated as dotted lines. For clarity, linear combinations of overtones and higher overtones are omitted in the display, yet included in the fit.

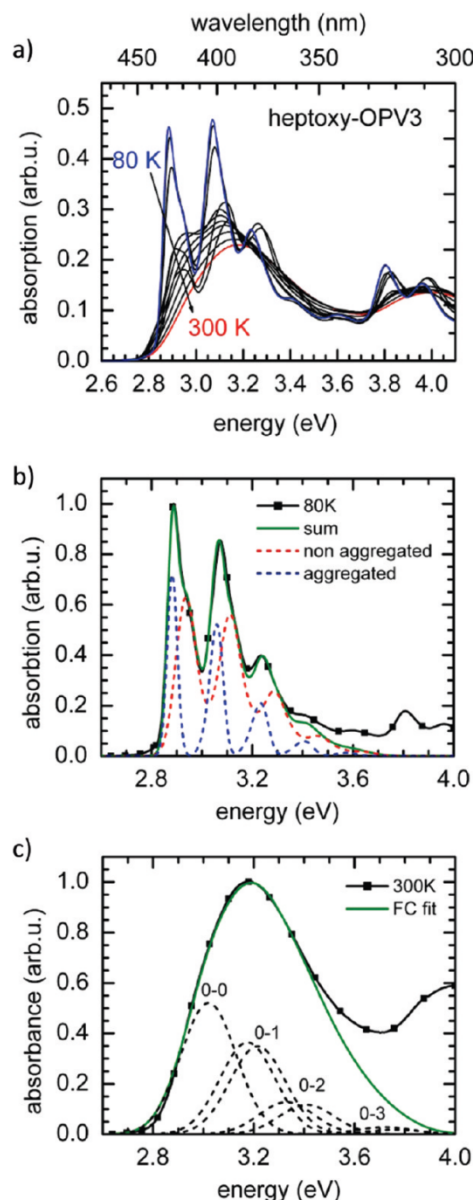
the correct line width and energy. This deconvolution can be achieved using a Franck–Condon analysis making the plausible assumption that the spectra are built on the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition with vibrational overtones that have temperature independent vibrational energies and a temperature independent Huang–Rhys factor. The only parameters considered to have a temperature dependence are the line width and, of course, the energetic position of the 0–0 transition. This is illustrated in Figure 2b,c, where the experimental absorption data are shown at 80 and 290 K along with a Franck–Condon fit comprising the 0–0 transition and four overtones of two vibrational modes. We use the same vibrational energies and Huang–Rhys factors for both temperatures, yet allow for different line width  $\sigma$  and energetic position of the 0–0. This analysis shows that, for the room temperature spectra, neither is the maximum of the absorption spectrum a measure of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition energy nor does the spectral width reflect the correct inhomogeneous



**Figure 3.** (a) Energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition in absorption and (b) the variance of the Gaussian shaped line width obtained from the Franck–Condon analyses of the spectra for heptyl-OPV4 (filled squares) and heptyl-OPV7 (filled circles) as a function of temperature. Open symbols refer to the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 transition energy measured in fluorescence.

geneous line broadening. Instead, the absorption spectra are vibrational replicas in which line broadening is comparable to the vibrational splitting so that the spectra become featureless.

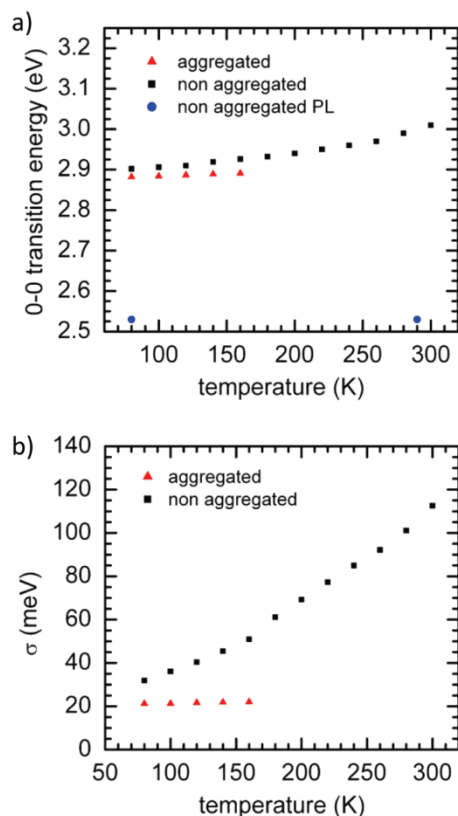
Figure 3 shows the so-obtained energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition as well as the variance  $\sigma$  of the Gaussian shaped  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition as a function of temperature for two oligomers of different length, heptyl-OPV4 and heptyl-OPV7. It documents that  $\sigma$  decreases by more than a factor of 2 upon cooling near 80 K. By and large, between 100 and 200 K,  $\sigma$  could be approximated by a  $\sigma \propto T^{2/3}$  law, recognizing, though, that the actual  $\sigma(T)$  dependence is sigmoidal if plotted on a  $\log(\sigma)$  versus  $\log(T)$  dependence, and it tends to level off above 240 K. This is discussed in more detail further below in the context of Figure 14. In addition to absorption, the same kind of Franck–Condon deconvolution can be applied to the 80 and 290 K fluorescence data of ref 28 to yield the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 line width and energy indicated in Figure 3. At 290 K, there is a Stokes' shift between the 0–0 transitions of absorption and emission of 330–350 meV. It becomes smaller upon cooling. Since for oligomers in solution of a concentration of  $10^{-5}$  mol/L there can be no energy transfer, this temperature dependent Stokes' shift, which is accompanied by spectral narrowing, must be due to conformational relaxation toward a more planar structure with increased delocalization of the excited singlet state. Site selectively recorded fluorescence spectra at 10 K bear out a residual Stokes' shift of approximately 30 meV.<sup>27</sup> Obviously, there is a finite chain relaxation even in a rigid 10 K MeTHF matrix.



**Figure 4.** (a) Absorption spectra of heptoxy-OPV3 recorded in a MeTHF solution at different temperatures starting at 300 K in 20 K steps down to 80 K ( $c = 4 \times 10^{-5}$  mol/L (from ref 28)). (b) Franck–Condon fit (green solid line) to the 80 K spectrum (black line with filled squares) indicating that there is a superposition of the nonaggregated and aggregated oligomers. The Franck–Condon fits to the nonaggregated and aggregated oligomers are shown as blue and red dotted lines, respectively. (c) Franck–Condon analysis (green solid line) of the absorption spectrum (black line with squares) of the nonaggregated oligomer at 300 K. The 0–0 peak and overtones of the two vibrational modes involved are indicated as black dotted lines. For clarity, linear combinations of overtones and higher overtones are omitted in the display, yet included in the fit.

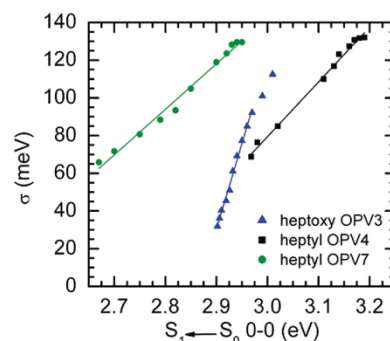
The temperature dependences of the absorption spectra of heptoxy-OPV oligomers shown in Figure 4 are similar, but there are important differences. While at room temperature the absorption spectrum is broad and featureless, a vibrationally well-resolved low energy feature evolves upon cooling. A Franck–Condon analysis of the heptoxy-OPV3 in MeTHF solution at a concentration of  $4 \times 10^{-5}$  mol/L indicates that below 160 K there is aggregation occurring. The absorption spectra are a superposition of the features of aggregated and nonaggregated oligomers. This is exemplified in Figure 4b,c, which show a Franck–Condon analysis of the absorption spectra





**Figure 5.** (a) Energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition of aggregated and nonaggregated heptoxy-OPV3 and (b) its line width  $\sigma$  as a function of temperature. Round circles refer to data taken from the fluorescence spectra.

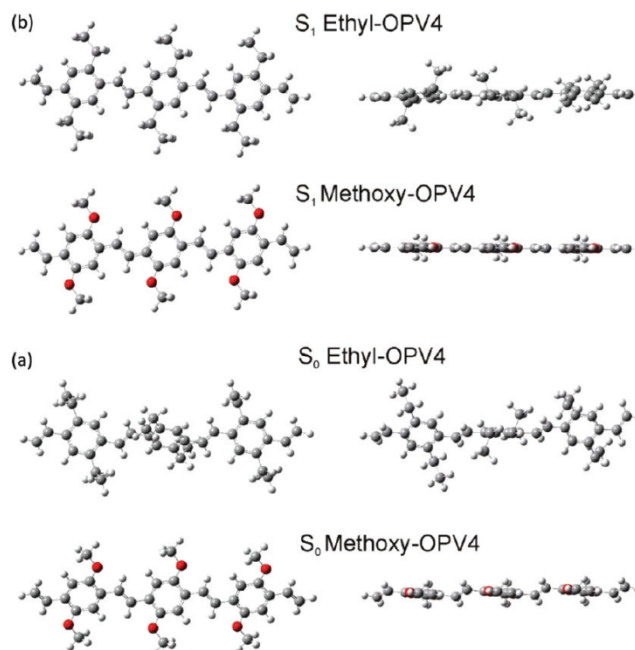
at 80 K and at 290 K. In contrast to the room temperature data, at low temperature, the absorption spectrum cannot be simulated by a single vibrational progression. It requires the two progressions shown to construct the spectrum. The occurrence of aggregation in alkoxy-substituted PPV is well documented.<sup>33,35–39</sup> This is not the focus of this manuscript and will therefore be discussed in more detail elsewhere. For the purpose of understanding the origin of inhomogeneous broadening, we concentrate mainly on the data from the nonaggregated oligomers. The inhomogeneous broadening of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition of the nonaggregated oligomers bears out superlinear temperature dependence while the  $\sigma$  of the aggregate is as low as 21 meV and independent of temperature (Figure 5). For the following discussion of the results it will be helpful to relate  $\sigma(T)$  to the temperature dependent shift of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition and to compare the dependence of heptyl and heptoxy-substituted compounds (Figure 6). It turns out that the slope,  $d\sigma/d\varepsilon$ , of the heptoxy-OPV3 is about a factor of 3 larger than that of heptyl-OPV4 and heptyl-OPV7. It is also noteworthy that both the absorption and the fluorescence spectra of the series of the heptoxy compounds are bathochromically shifted to those of the heptyl derivatives. The data for heptyl and heptoxy-substituted OPV4 are listed in Table 1. This red shift of the heptoxy-OPV spectra relative to heptyl-OPV is a reflection of the greater delocalization of the  $\pi$ -electron distribution. It demonstrates that the heptoxy-OPVs are more planar than heptyl-OPV. This is confirmed by density functional calculations on the optimized ground state geometry and excited state geometry in the gas phase for ethyl-OPV4 and methoxy-OPV4 (Figure 7). In combination with the experimentally observed Stokes' shift (vide infra) these DFT calculations indicate that after



**Figure 6.** Relation between the variance  $\sigma$  of the inhomogeneous line width for the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition in absorption and the transition energy for heptyl-OPV4, heptyl-OPV7, and heptoxy-OPV3 in MeTHF solution.

**TABLE 1: Energies of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 Transition of Heptyl-OPV4 and Heptoxy-OPV4 in Absorption and Fluorescence (from Refs 27 and 28)**

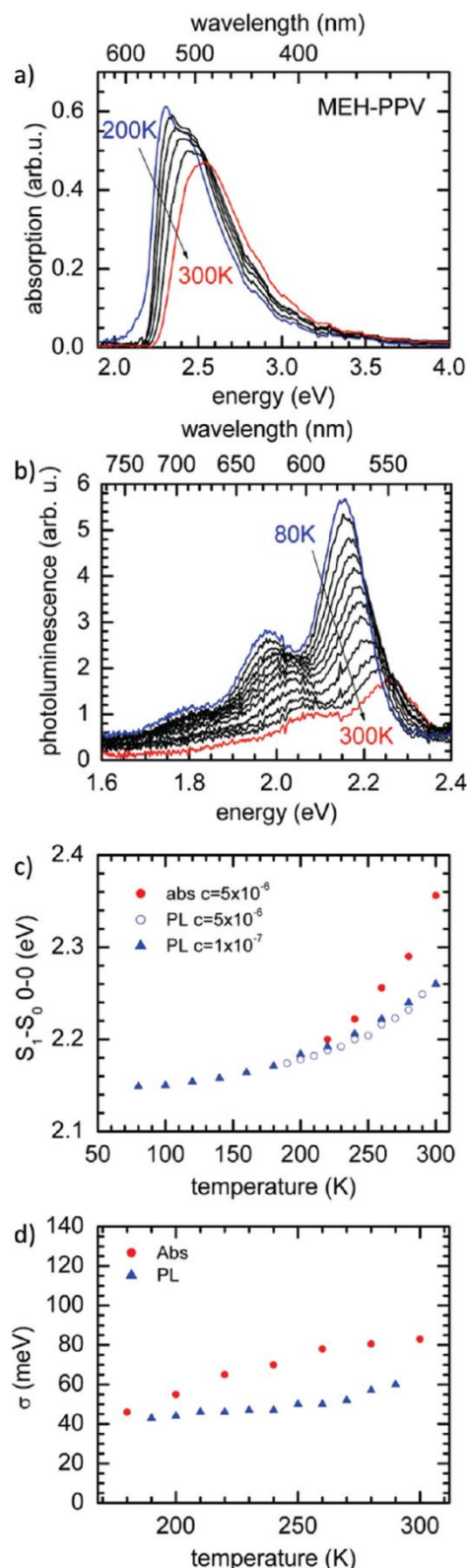
	heptyl-OPV4		heptoxy-OPV4	
	290 K	80 K	290 K	80 K
$S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 (eV)	3.19	2.98	2.73	2.63
$S_1 \rightarrow S_0$ 0–0 (eV)	2.86	2.83	2.57	2.57
Stokes' shift (meV)	330	150	160	60



**Figure 7.** Density functional calculations showing the optimized geometries of ethyl-OPV4 and methoxy-OPV4 (a) in the  $S_0$  ground state and (b) in the  $S_1$  excited state. The oligomers are shown in a top view (left) and a side view (right). The greater planarity of the methoxy-substituted compound is clearly visible.

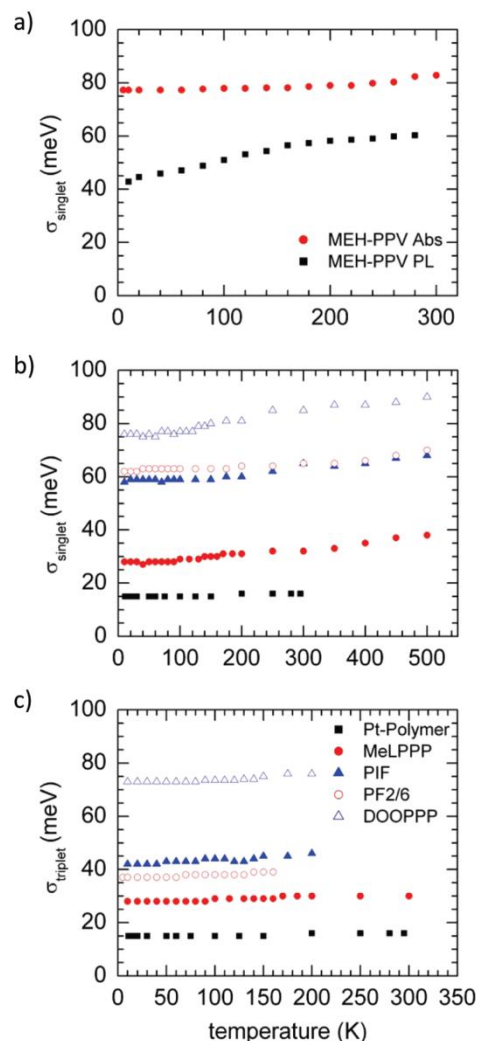
relaxation the excited state is more delocalized than the initially generated Franck–Condon State.

To relate the behavior of OPV oligomers with the MEH-PPV polymer, we measured the absorption and fluorescence spectra of MEH-PPV in MeTHF solution and of a MEH-PPV film. Like for alkoxy-substituted OPV oligomers, there is also some aggregation phenomenon occurring in MEH-PPV that is manifested in solution absorption spectra below 180 K, or in emission spectra at concentrations at and above  $10^{-6}$  mol/L. To keep the discussion on the inhomogeneous line broadening clear and focused, we only consider data where aggregation



**Figure 8.** (a) Absorption spectra of nonaggregated MEH-PPV chains in MeTHF solution at a concentration of  $5 \times 10^{-6}$  mol/L between 300 and 200 K. (b) Fluorescence spectra of MEH-PPV spectra in MeTHF solution at a concentration of  $1 \times 10^{-7}$  mol/L within a temperature range 300 to 80 K. (c) and (d) show the peak positions of the  $S_1-S_0$  0-0 transition in absorption and fluorescence and the related variances of the 0-0 lines.

effects are absent. Figure 8a shows the absorption spectra between 300 and 200 K at a concentration of  $5 \times 10^{-6}$  mol/L.



**Figure 9.** Temperature dependence (a) of the line widths of the  $S_1-S_0$  0-0 transition in absorption and fluorescence of a MEH-PPV film, and (b) of the line widths of the 0-0 transition in fluorescence and (c) in phosphorescence of films of DOO-PPP, PF2/6, PIF, MeLPPP, and the Pt polymer.

Figure 8b depicts the fluorescence spectra between 300 and 80 K at a concentration of  $10^{-7}$  mol/L. The peak positions of the  $S_1-S_0$  0-0 in absorption and fluorescence as well as the bandwidth as a function of temperature are shown in Figure 8c while Figure 8d documents the variances of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 transition in absorption and fluorescence. Figure 8c demonstrates that at 300 K there is a Stokes' shift of about 100 meV that decreases continuously and vanishes below 200 K. Within the same temperature interval the gap between the  $\sigma$  values in absorption and fluorescence diminishes. Comparing Figures 3b, 5b, and 8d indicates that, at room temperature, the inhomogeneous line broadening decreases along the series heptyl-OPV, heptoxy-OPV, and MEH-PPV.

After reflecting on the solution data, we now consider how the inhomogeneous broadening changes with temperature if the polymer is in a thin film environment. Figure 9a shows the  $\sigma$  values for the  $S_1-S_0$  0-0 transitions in absorption and fluorescence of a MEH-PPV film as a function of temperature. Figure 9b,c reproduces from ref 29 the  $\sigma$  values of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 bands in fluorescence as well as the  $T_1 \rightarrow S_0$  0-0 bands in phosphorescence for films of DOOPPP, PF2/6, PIF, MeLPPP, and Pt polymer.<sup>29</sup> We note that in this order of compounds, the torsional degree of freedom is gradually reduced. Except for



## Electronic Transitions in Conjugated Polymers

the MEH-PPV fluorescence, the  $\sigma$  values are virtually temperature independent between 10 and 200 K. Only a 10–20% increase is noted upon heating up to 500 K. To compare the line width in films reported in ref 29 with the line width in solution for the rigid polymer MeLPPP, we took measurements in  $10^{-7}$  mol MeTHF solution and applied a Franck–Condon deconvolution to obtain the 0–0 positions and  $\sigma$ . Figure 10 shows that the widths of the  $S_1$ – $S_0$  0–0 transitions in absorption and in emission are, within experimental accuracy, identical for film and solution. This proves that planarity of the chain by covalent bridging among the phenylene rings eliminates the temperature dependent increase of  $\sigma$  and prevents any major conformational relaxation. It also demonstrates that changing the matrix from solution to film has very little effect on the energy of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 transition.

#### 4. Discussion

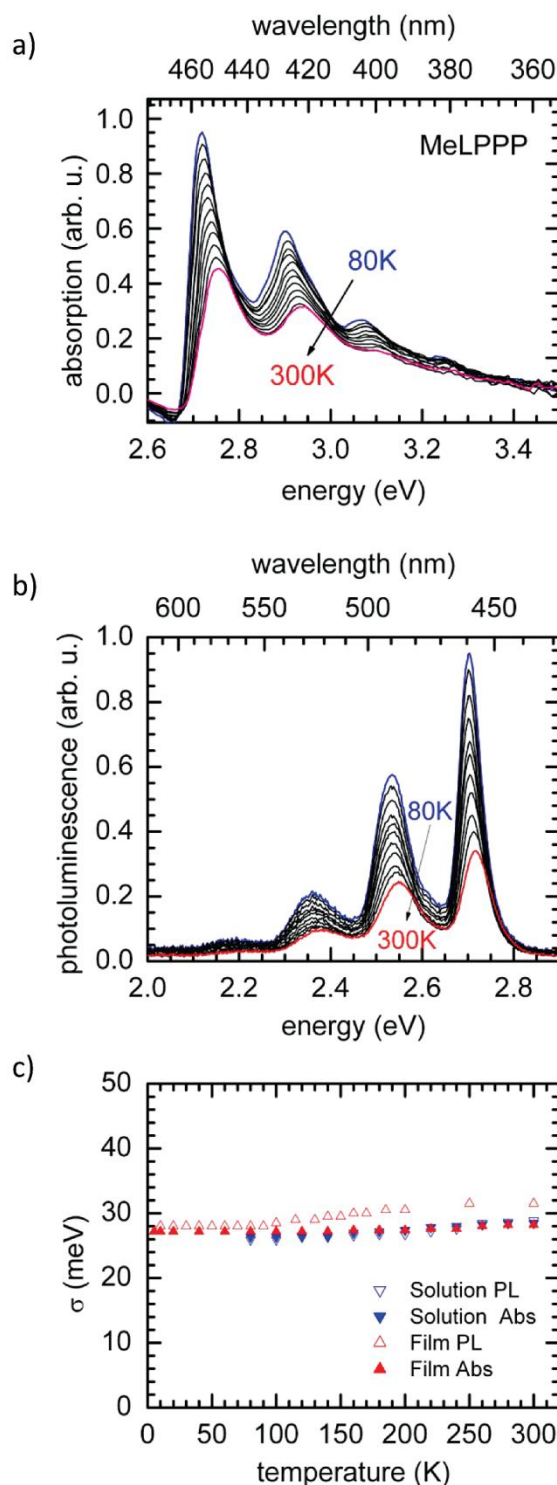
**4.1. General Approach.** We now proceed to analyze the data presented above with the aim to identify which contribution to the inhomogeneous line broadening arises from torsional displacements on a  $\pi$ -conjugated chain, and which part is caused mainly by the polarization of the environment. To identify the torsional contribution, we will advance as follows.

Naturally, there is no torsional contribution to the inhomogeneous broadening for a planar oligomer or polymer. For nonplanar compounds, torsional displacements of chain elements will introduce conjugation barriers and, in the extreme case, conjugation breaks. This leads to exciton confinement. As a consequence, the length scale over which an optical excitation remains phase coherent becomes less than the molecular length. This length, which will be designated as the effective conjugation length, determines the energy of the excitation and, being a statistical quantity, the energetic inhomogeneity.<sup>40</sup> An essential goal of the following discussion is therefore to determine the effective conjugation length. This is expressed in terms of the effective number of repeat units  $N_{\text{eff}}$  that establish a chromophore. Since we are dealing with continuous wave spectroscopy we are only interested in disorder that is static on the time scale of the lifetime of a singlet or triplet excitation. In this limit we can extract the inhomogeneous line broadening from the absorption and emission spectra and we can derive  $N_{\text{eff}}$  by employing a semiempirical relation between the energy of an excitation as a function of chain length. This allows us to compare the difference that arises in the inhomogeneous broadening between a planar oligomer and the “real” oligomer with torsion by plotting the variance as a function of  $[(1/N_{\text{eff}}) - (1/N)]$ . When this functionality is extrapolated to  $N = N_{\text{eff}}$ , the resulting  $\sigma$  value is the contribution that is due to the fully planar system, i.e., the contribution of the Van der Waals coupling of the exciton to its environment. When the contribution from the polarization of the environment has been obtained, the contribution due to the torsion can be derived. We shall recognize, however, that in fluid solutions there can be an additional line broadening if the solvation shells of a chromophore in absorption and emission are different. We further note that this approach does not consider other contributions to disorder such as self-localization that, according to ref18 may reduce the effective conjugation length.

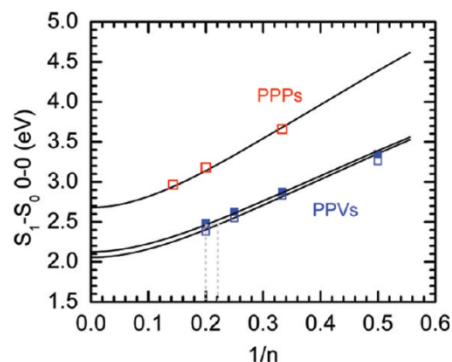
**4.2. Determination of the Effective Conjugation Length.** To quantify the dependence of the energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 absorption transition as a function of the chain length, expressed in terms of the number of repeat units  $N$ , we adopt the simple exciton model

$$\varepsilon(N) = \varepsilon_0 + 2\beta \cos\left(\frac{\pi}{N-1}\right) \quad (1)$$

where  $\varepsilon_0$  is the monomer transition energy and  $\beta$  is the exchange interaction between neighboring monomers.<sup>41–43</sup> To parametrize



**Figure 10.** (a) Absorption spectra of MeLPPP polymer in MeTHF solution at a concentration of  $10^{-7}$  mol/L between 300 and 80 K. (b) Fluorescence spectra of MeLPPP in MeTHF solution at a concentration of  $10^{-7}$  mol/L within a temperature range of 300 to 80 K. (c) Comparison of the line widths of the  $S_1$ – $S_0$  0–0 of MeLPPP in MeTHF solution (blue triangles down) and film (red triangle up) measured in both absorption (filled symbols) and fluorescence (open symbols).



**Figure 11.** Dependence of the energy of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 transition of a PPV chain and a ladder-type poly(*p*-phenylene) chain as a function of the number of the repeat units (open symbols). Fits to eq 1 are indicated as solid lines. In the case of OPV,  $N = n + 1$ , where  $n$  is the number of phenylene vinylene units (see Figure 1); in the case of oligomers of MeLPPP  $n$  is the number of phenylene rings. Experimental data for OPV are taken from 80 K fluorescence spectra of heptoxy-OPV,<sup>28</sup> data for MeLPPP-oligomers are taken from the work of Pauck et al.<sup>44</sup> employing the site selection technique in fluorescence at 6 K. For illustration, the energy dependence of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition is also shown for heptoxy-OPV at 80 K (filled symbols) along with gray guiding lines exemplifying how to derive the effective conjugation length for the case of heptoxy-OPV6.

the  $\varepsilon(N)$  dependence, we require data for planar oligomers of the *p*-phenylene family and of the *p*-phenylenevinylene family. In this analysis we take  $N$  as the number of phenylene groups within a LPPP oligomer and, for OPVs,  $N = n + 1$ , where  $n$  is the number of phenylenevinylene units. We shall employ  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 fluorescence energies rather than transition energies determined from the absorption maxima since emission takes place from the relaxed and therefore more planar excited state geometry, in particular for the OPVs.

For the oligomers of MeLPPP we use the values of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 transition determined by site selective fluorescence spectroscopy.<sup>44</sup> The fit parameters obtained are  $\varepsilon_0 = 6.10$  eV and  $\beta = -1.71$  eV. This predicts the transition energy of the infinite chain to be at 2.68 eV, in good agreement with the 0–0 fluorescence transition of MeLPPP in MeTHF solution at lower temperatures (2.69 eV) (compare Figures 10a and 11). To parametrize eq 1 for planar OPVs, we chose heptoxy-OPVs as model compounds. Fitting eq 1 to the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 energies yields  $\varepsilon_0 = 4.65$  eV and  $\beta = -1.30$  eV (Figure 11). We used heptoxy-OPVs because there is experimentally good reason to assume that upon optical excitation the chain relaxes into a planar structure, implying that the effective conjugation length is identical with the molecular length. This notion is supported by the observations that

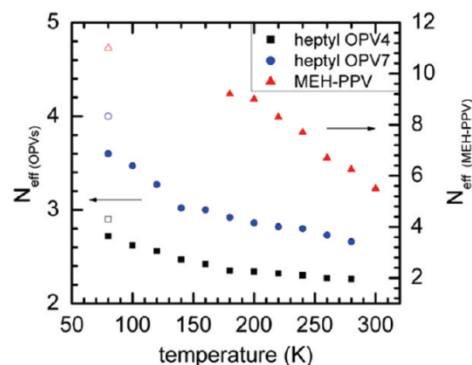
- the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 fluorescence transition energies at 80 and 290 K are virtually identical, unlike in heptyl-OPV (see Figures 3 and 5),
- the energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transitions in absorption and fluorescence are significantly lower than those of the alkyl-substituted compounds of the same nominal chain length (see Table 1),
- upon site selective spectra recording at low temperatures, the 0–0 transitions in absorption and fluorescence are resonant implying that there is no residual conformational relaxation,<sup>28</sup> and
- quantum chemical calculations indicate that heptoxy-OPV tends to adopt a planar structure even in the ground state, and in particular in the excited state (see Figure 7).

Obviously, the replacement of the heptyl group by the heptoxy group has a planarizing effect on the chain and leads to an

**TABLE 2: Energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  Transitions of Heptoxy-OPVs Taken from the Franck–Condon Analysis of the Absorption and from the Fluorescence, along with the Oligomer Length  $n$  and with the Effective Chain Length  $N_{\text{eff}}^a$**

$N$	$N_{\text{eff}}$		$S_1 \rightarrow S_0$ 0–0 (eV)	$S_1 \leftarrow S_0$ 0–0 (eV)	
	80 K	290 K	80 K	80 K	290 K
2	1.96	1.93	3.27	3.35	3.41
3	2.78	2.74	2.86	2.88	2.93
4	3.58	3.33	2.57	2.63	2.73
5	4.35	3.85	2.35	2.48	2.60
6	5.07	4.25	(2.32) <sup>extrapol</sup>	(2.38) <sup>extrapol</sup>	2.53
7	5.71	4.50	(2.26) <sup>extrapol</sup>	(2.31) <sup>extrapol</sup>	2.49

<sup>a</sup>  $N_{\text{eff}}$  is inferred from the transition energies in absorption using eq 1, as illustrated in Figure 11.



**Figure 12.** Effective conjugation expressed in terms of the effective number of repeat units  $N_{\text{eff}}$  as a function of temperatures derived from the inhomogeneous broadening of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 absorption line (filled symbols) of heptyl-OPV4, heptyl-OPV7, and nonaggregated MEH-PPV in MeTHF solution. Open symbols refer to values derived from the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 fluorescence line.

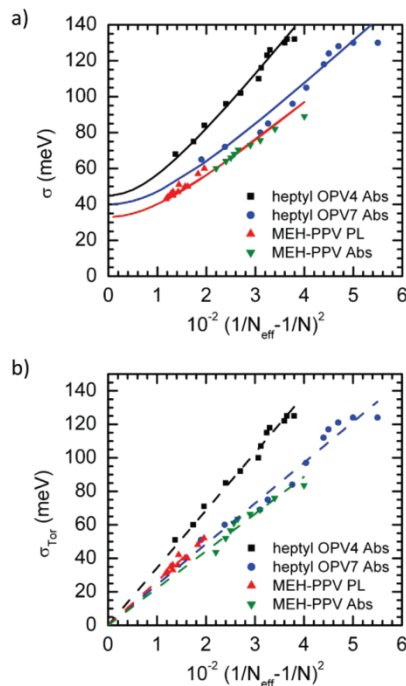
extension of the  $\pi$ -electron distribution.<sup>45,46</sup> It is gratifying to note that the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 emission energies of MEH-PPV oligomers with  $n = 3, 5$ , and  $9$  reported by Mirzov<sup>43</sup> are consistent with the data on heptoxy-PPVs reported by Narwark.<sup>27,28</sup> By considering the heptoxy-OPVs at 80 K in emission to be entirely planar and with a fully delocalized  $\pi$ -system, we have thus established a parametrized  $\varepsilon(N)$  dependence. We can use this to derive the corresponding shorter effective conjugation length that is associated with the excited state upon absorption, i.e., prior to geometric relaxation. For illustration, the 80 K  $S_1 \leftarrow S_0$  absorption energies are indicated in Figure 11. By comparison with the emission energies,  $N_{\text{eff}}$  can be deduced, as illustrated by the dashed line in Figure 11 for the case of heptoxy-OPV6. The so-derived values for  $N_{\text{eff}}$  for heptoxy-OPVs are given in Table 2 for 80 and 290 K.

In the same fashion, we now derive the effective conjugation length  $N_{\text{eff}}$  from the temperature dependent  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 absorption energies of heptyl-OPVs (Figure 3) and MEH-PPV (Figure 8) in fluid solution (Figure 12). The result shows that

- the effective conjugation length increases when the temperature is lowered but remains always significantly less than the total oligomer length and
- at temperatures below the glass transition, the maximum effective conjugation length  $N_{\text{eff}}$  of the alkyl compounds settles at a value of only about  $N_{\text{eff}} = 4$  (2.9) for a seven- (four-)membered oligomer, i.e., much less than the real chain length.

On passing we note that a Stokes' shift of 330 meV at 290 K for the four-membered heptyl-oligomer (Table 1) indicates





**Figure 13.** (a) Dependence of  $\sigma$  on  $(1/N_{\text{eff}} - 1/N)^2$  for heptyl-OPV4, heptyl-OPV7 and MEH-PPV. Solid lines are fits based upon equ. 1. (b) The contribution of  $\sigma_{\text{Tor}}$  to the torsional displacements of the chain as a function of  $(1/N_{\text{eff}} - 1/N)^2$ .

that  $N_{\text{eff}}$  increases from 2.2 to about 3.0 upon optical excitation. Obviously, optical excitation introduces a driving force toward intrachain ordering<sup>45,46</sup> yet is insufficient for complete planarization of the chain. This is at variance with the situation in the alkyloxy OPVs.

**4.3. Discrimination of Interchain (Polarization-Induced) and Intrachain (Torsion-Induced) Contributions to Inhomogeneous Broadening. (i) Solutions.** We now consider the variation of  $\sigma$  with  $N_{\text{eff}}$ . This provides a way to separate the contribution of torsional displacement,  $\sigma_{\text{Tor}}$ , and the Van der Waals contribution due to the environment,  $\sigma_{\text{vdw}}$ . For a nonplanar oligomer both terms must contribute, but the torsional contribution must vanish when  $N_{\text{eff}}$  approaches the real chain length,  $N$ , and  $\sigma_{\text{Tor}}$  must increase the more  $N_{\text{eff}}$  differs from  $N$ . A useful variable is therefore  $\Delta(1/N_{\text{eff}}) = (1/N_{\text{eff}}) - (1/N)$ , which is a measure for the difference between the reciprocal *effective* conjugation length and the reciprocal *real* chain length. A large  $\Delta(1/N_{\text{eff}})$  value implies a chain with strong torsions, while a small one suggests a near planar chain. Empirically, we find that for large  $\Delta(1/N_{\text{eff}})$ , the inhomogeneous broadening  $\sigma$  depends quadratically on the torsional-induced change in the effective chain length, i.e.,  $\sigma \propto [\Delta(1/N_{\text{eff}})]^2$ . In Figure 13a,  $\sigma$  is therefore plotted against  $[\Delta(1/N_{\text{eff}})]^2$ . Considering that uncorrelated variances of  $\sigma_{\text{Tor}}$  and  $\sigma_{\text{vdw}}$  add up quadratically, i.e.,  $\sigma = (\sigma_{\text{Tor}}^2 + \sigma_{\text{vdw}}^2)^{1/2}$ , one can fit the experimental data for heptyl-OPV4 and heptyl-OPV7 by the relation

$$\sigma = \sqrt{c \left( \frac{1}{N_{\text{eff}}} \right)^4 + \sigma_{\text{vdw}}^2} \quad (2)$$

where  $c$  is a constant.

The intercept with the ordinate, where effective chain length and real chain length are identical, yields  $\sigma_{\text{vdw}}$ . We find  $\sigma_{\text{vdw}}$  is 45 meV for heptyl-OPV4 and 40 meV for heptyl-OPV7. Considering that the change in  $\sigma_{\text{vdw}}$  with oligomer

length is small compared to the overall change in  $\sigma$  with  $[\Delta(1/N_{\text{eff}})]^2$ , we approximate  $\sigma_{\text{vdw}}$  to be constant with effective chain length and subtract it from  $\sigma$  according to eq 2 to obtain the torsional contribution  $\sigma_{\text{Tor}}$ . Figure 13b shows how  $\sigma_{\text{Tor}}$  varies with  $[\Delta(1/N_{\text{eff}})]^2$ .

To analyze the polymer data, the chain is considered to be infinite, i.e.,  $1/N = 0$ . Within experimental accuracy, we find the data for absorption and fluorescence for MEH-PPV polymer in fluid MeTHF solution obey the same relation, and we extrapolate to find  $\sigma_{\text{vdw}}$  is 33 meV for MEH-PPV. We note that  $\sigma_{\text{vdw}}$  is the same for absorption and fluorescence. This indicates that there is no major reorganization of the solvent shell around the polymer chain upon optical excitation, keeping in mind, though, that minor changes of  $\sigma$  cannot be distinguished because  $\sigma$  - values add up quadratically.

The above data analysis indicates that for the heptyl oligomers and the MEH-PPV polymer in fluid solution the dominant contribution to line broadening is due to torsional intrachain disorder. The situation is opposite for heptoxy-OPVs. In Table 2 the data for the  $N_{\text{eff}}$  and the ratio of effective chain length to the molecular length for a series of heptoxy-OPVs, measured in absorption, are summarized. For short chains,  $N_{\text{eff}}$  approaches the real chain length, suggesting a nearly planar chain for the heptoxy-OPVs, in contrast to the heptyl-OPVs. It implies that the torsional contribution to  $\sigma$  has to be small. On the basis of Figure 13b and Table 2, one would expect that for all heptoxy-OPVs,  $\sigma_{\text{Tor}}$  is <15 meV with a tendency to decrease toward shorter chains. At room temperature, the experimentally measured values for  $\sigma$ , including both the torsional and environmental contributions are about 115 meV for all heptoxy-OPVs almost independent of oligomer length. This is illustrated in Figure 5 for heptoxy-OPV3 and was derived for the other oligomers using a Franck–Condon analysis for the data published in refs 27 and 28. So, while for the heptyl-OPVs,  $\sigma_{\text{Tor}}$  is larger than  $\sigma_{\text{vdw}}$ , the converse is the case for the heptoxy-OPVs. We note that the larger Van der Waals contribution in heptoxy-OPVs relative to heptyl-OPV is only present in absorption. When the fluorescence data for heptyl and heptoxy OPVs are considered,  $\sigma_{\text{vdw}}$ 's are very similar, that is,  $50 \pm 10$  meV. From this one must conclude that in the case of heptoxy-OPVs the broadening of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 absorption is determined by the solvation shell around the chromophore.

From the line broadening of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition as well as the transition energy, we must conclude that heptyl-OPVs and heptoxy-OPVs are different in several aspects. The fact that the absorption spectra of heptoxy-OPVs are bathochromically shifted relative to the heptyl-OPVs indicates that the former are more extended already in the ground state from which absorption takes place. Consequently, the inhomogeneous broadening must essentially be determined by the chain environment. Upon excitation, the heptoxy-OPVs can relax to the fully elongated conformation while the heptyl-OPVs never attain full planarity, not even in the gas phase (see Figure 7), although their Stokes' shift is larger than that of the heptoxy-OPVs. The larger Stokes' shift is because the heptyl-OPVs may have a less planar ground state geometry, and thus the *relative* increase of the effective conjugation length is larger.

Using Figure 13 and the fact that  $\sigma_{\text{Tor}}$  and  $\sigma_{\text{vdw}}$  add quadratically, we find that for heptyl-OPVs,  $\sigma_{\text{vdw}}$  is virtually the same in absorption and fluorescence. The same analysis can be carried out for heptoxy-OPVs using the data of Narwark et al.<sup>28</sup> It turns out that  $\sigma_{\text{vdw}}$  is by about 50% larger in absorption than in fluorescence. This is an interesting side aspect that supports the conclusion that solvation effects are important and

different for the two types of materials. The fact that for the heptyl-OPVs  $\sigma_{\text{vdw}}$  is the same in absorption and emission indicates that, in this case, the solvation shell does not change significantly upon excitation in contrast to the heptoxy-OPVs. Apparently, for heptoxy-OPV, the solvent cage becomes more ordered upon excitation. The probable reason is related to the polarity of the heptoxy-pendant groups.

The conclusion that in the heptoxy-OPVs there must be an appreciable change in the solvation cage has an important bearing on the origin of the Stokes' shift as well as on the relation between the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition energy  $\epsilon$  and the variance of the line width  $\sigma$ . Recall that in the heptyl-OPVs the variation of  $\sigma$  as a function of temperature is a signature of the temperature-induced variation of the conjugation length  $N_{\text{eff}}$ . If  $\sigma$  in heptoxy-OPVs is instead determined by  $\sigma_{\text{vdw}}$  and, concomitantly, by temperature dependent solvation, the functional dependence of  $\sigma$  versus  $\Delta\epsilon$  must be different for the two materials. This is born out by Figure 6, which shows that the slope of the  $\sigma(\epsilon)$  dependence of heptoxy-OPV3 is 3 times larger than that of heptyl-OPV4 and heptyl-OPV7.

Further, we wish to comment on the magnitude, notably the absence of the Stokes' shift between absorption and fluorescence at 180 K (see Figure 8). The fact that in MEH-PPV both the Stokes' shift vanishes and the variances of the fluorescence and absorption transition bands approach a similar value proves that there is virtually no spectral diffusion. Obviously there is no exciton migration within an isolated polymer chain at  $T < 200$  K. Note that randomly excited states within an inhomogeneously broadened density of states distribution must suffer spectral relaxation toward the tail states during their lifetime unless if there is no interstate coupling.<sup>47,48</sup> The absence of a Stokes' shift is therefore evidence that the individual chromophores forming a  $\pi$ -conjugated polymer chain are completely localized. This is consistent with the conclusions of the work of Schwartz inferred from the absence of the decay of optical anisotropy in isolated chains of MEH-PPV.<sup>49</sup> The observed Stokes' shift between absorption and fluorescence in fluid solutions above 200 K can, in principle, be due to energy transfer from shorter to longer chain segments, and/or to conformational relaxation. We favor the latter explanation, because the temperature dependence of the Stokes' shift of MEH-PPV is very similar to that of heptyl- and heptoxy-OPV oligomers in dilute solutions in which energy transfer cannot occur.

**(ii) Films.** Based upon Figure 11 and the energy of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition in absorption of a MEH-PPV film (2.14 eV), the effective chain length is  $N_{\text{eff}} \approx 11$ . This implies  $[\Delta(1/N_{\text{eff}})]^2 \approx 0.01$ , which according to Figure 13 translates into a intrachain contribution  $\sigma_{\text{Tor}}$  of only about 25 meV. Since the total inhomogeneous width of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition of the film is as large as 80 meV for all temperatures, the Van der Waals contribution must be  $[(80 \text{ meV})^2 - (25 \text{ meV})^2]^{1/2} = 76 \text{ meV}$ . This value has to be compared to that of isolated MEH-PPV chains in solid MeTHF solution, which is only 33 meV (Figure 13a, intersection with the ordinate).

This implies that in the film  $\sigma$  is almost entirely controlled by polarization effects due to the environment of the absorbing chain segments rather than the variation of the conjugation length due to torsional displacements of the phenylene groups. We note that is contrary to the situation in fluid solution discussed above. In other words, while in solution the line width of transitions in MEH-PPV is controlled by torsions on the chain, in film it is dominated by the rough energetic landscape of the chain environment. So,  $\sigma_{\text{vdw}}$  is highly sensitive to the environment of a chain, as expected. Upon forming a polymer

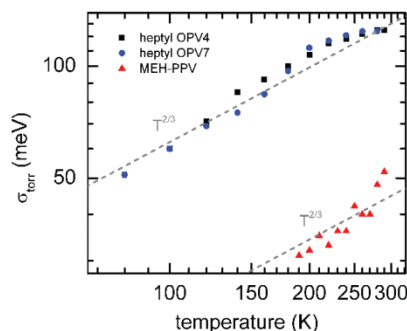
film by spin-coating from solution, inhomogeneous line broadening is largely determined by metastable interchain disorder that is preserved upon solvent evaporation. This difference between solution and film needs to be kept in mind when concluding from the line width about the effect of different solvents on chain conformation.<sup>39,50</sup> This effect of intermolecular order on the line width is reminiscent of the large effect the substrate temperature has on the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 bandwidth in a vapor deposited amorphous tetracene layer. When the film is deposited onto an 80 K substrate, the variance of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition energy is about 80 meV. When the substrate temperature is 120 K, the variance reduces to 30 meV.<sup>51,52</sup> This is a signature of temperature-induced structural annealing during film formation.

It is worth noting that while  $\sigma$  for the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition in absorption of the MEH-PPV film is virtually temperature independent, the  $\sigma$  value taken from the fluorescence spectra bears out significant temperature dependence (Figure 9a). It is accompanied by a bathochromic shift of the  $S_1 \rightarrow S_0$  0–0 transition. This is a signature of spectral diffusion of singlet excitons toward tail states of the distribution of singlet states. This disparity regarding the temperature dependences of  $\sigma$  in absorption and fluorescence proves that the spectral narrowing in fluorescence is caused by energy transfer in the MEH-PPV film rather than by freezing out torsional modes.

**4.4. Motional Line Narrowing.** In addition to this major matrix effect on the inhomogeneous line broadening there are subtle effects observed in both fluid and solid MeTHF solutions. We observe that the line broadening induced by the polarization of the environment,  $\sigma_{\text{vdw}}$ , decreases with increasing chain length. For example, from heptyl-OPV4 to heptyl-OPV7,  $\sigma_{\text{vdw}}$  decreases from 45 to 40 meV (Figure 13). Similarly,  $\sigma_{\text{vdw}}$  for a MEH-PPV chain in solution is about 33 meV (Figure 13) while it is about 115 meV in heptoxy-OPV3, as inferred from analyzing the room temperature solution absorption spectrum (Figure 4). The same trend has been observed in the series of oligomers of MeLPPP to polymer. While  $\sigma_{\text{vdw}}$  for the oligomer containing four phenylene rings is 34 meV, it is 26 meV for the polymer, as can be found from considering emission spectra in solution.<sup>44</sup> This effect is reminiscent of motional narrowing in NMR spectroscopy. In a more extended  $\pi$ -conjugated chain, an excited state can explore a larger length scale and is less affected by the rough energy landscape of the environment. This correlates with the fact that intermolecular interactions between chains are weaker as an exciton becomes more delocalized.<sup>16</sup>

**4.5. Comparison to the Barford–Trembath Theory.** Once we have separated the contribution of static torsional displacements of a chain from the polarization effect of the chain environment, we can determine the temperature dependence of  $\sigma_{\text{Tor}}$ . In the theory by Barford and co-workers<sup>18,19</sup> the inhomogeneous line broadening of a poly phenylene chain is attributed to both static torsional disorder and Van der Waals polarization, with both disorder contributions suggested to obey a  $\sigma \propto T^{1/2}$  dependence on temperature, resulting in a line width dependence  $\propto T^{2/3}$  for absorption. While in the work by Barford and Trembath, the absorption inhomogeneous line width was given to scale as  $T^{1/2}$ ,<sup>18</sup> this was corrected in the subsequent work by Makhov and Barford to be  $T^{2/3}$ .<sup>19</sup> Figure 14 shows the experimentally derived evolution of  $\sigma_{\text{Tor}}$  as a function of temperature for heptyl-OPV4, heptyl-OPV7, and MEH-PPV in solution, along with a dotted line indicating a slope of 2/3. We observe that while  $\sigma_{\text{Tor}}$  increases faster than  $T^{2/3}$  with a tendency toward saturation near room temperature, the theory gives a good





**Figure 14.** Dependence of the torsional contribution  $\sigma_{\text{tor}}$  on the inhomogeneous broadening of the  $S_1 \leftarrow S_0$  0–0 transition in absorption for heptyl-OPV4, heptyl-OPV7, and MEH-PPV. The dashed curve indicates a  $\sigma_{\text{tor}} \propto T^{2/3}$  law.

first order approximation for the temperature dependence at moderate temperatures.

In our analysis, we have considered only the disorder effects due to torsion and environmental polarization. Further effects that may cause a reduction in effective conjugation length, as suggested by Barford and Trembath, are considered secondary (since variances add quadratically) and they are not included explicitly. We feel the likely reason for the different evolution with temperature and the different absolute value of  $\sigma_{\text{tor}}$  is that while the theoretical model has a suitable general approach in considering the torsion potential, it is only the (gas phase) intrachain torsional potential of the phenylene rings that is taken into account. In a real world polymer those torsional displacements are impeded by bulky substituents that act as anchors in the molecular environment. This is likely to alter the distribution of possible torsion angles, and therefore the contribution of torsional disorder is diminished as compared to a bare chain, resulting in a different temperature dependence. It is thus important to consider that temperature dependence must be controlled by the collective motion of the chain and its environment. For example, it is obvious that in a solid phase, i.e., in a polymer film or a polymer chain embedded in a glassy matrix, torsional motion is virtually frozen out. This implies that in the film or in a solution below the glass temperature,  $\sigma$  should be more or less temperature independent as it is the case in a system like MeLPPP where major displacements are eliminated by covalent bridging among the phenylene rings. This is confirmed by Figure 9 showing data for a series of polymers. In a theory aimed to describe conjugated polymers used in thin film devices of practical use (as opposed to solutions), such collective effects will need to be included.

In ref 18, the calculated line width due to torsional displacements is estimated to be about 500 meV. Assuming a Gaussian shape this corresponds to a  $\sigma_{\text{tor}}$  of about 220 meV. For the polarization-induced disorder, values in the range of  $\sigma_{\text{vdw}} = 0.5\text{--}1.0$  eV are considered to be realistic estimates of disorder for polymers in hydrocarbon solvents. The experimentally derived values of  $\sigma_{\text{tor}}$  range up to 125 meV for heptyl-OPVs at room temperature (Figure 14).  $\sigma_{\text{vdw}}$  is in the range of 40 meV for heptyl-OPV and 115 meV for heptoxy-OPVs at 300 K and decreases to about 50 meV at 80 K. These experimentally found values are significantly lower than the values estimated by Barford and Trembath for the polymer PPP.<sup>18</sup>

**4.6. Inhomogeneous Broadening in Singlet versus Triplet Excitations.** In this context it is of interest to compare the inhomogeneous line broadening of the 0–0 transitions in fluorescence and phosphorescence. For MeLPPP, the Pt-polymer as well as for DOOPPP the  $\sigma$  values are the same in the singlet

and triplet state while in PF2/6 and PIF  $\sigma_{\text{T}}/\sigma_{\text{S}} \approx 2/3$  (see Figure 9). When comparing line broadening for singlet and triplet excitations, it is useful first to clarify a few terms. We distinguish between the “size” of the exciton, by which we refer to the mean distance between centers of the electron and hole wave functions, and the conjugation length, by which we mean the number of repeat units over which the exciton moves coherently. We understand this definition of terms is consistent with those used by Barford and Trembath. They further argue that the conjugation length for a triplet exciton be shorter than for a singlet exciton, since the coupling along the chain for triplets (via exchange integrals) be weaker than for singlets. As a result, we would expect that triplets are less susceptible to perturbation by conformational variation such as torsional displacements, and we would intuitively argue that inhomogeneous broadening of phosphorescence lines should be less than that in fluorescence. In contrast, in section II of ref 19, Makhov and Barford argue that the relative disorder is larger for triplets than for singlets by stating that “the disorder being effectively larger for triplets because of their narrower bandwidth”, though we note that their theory pertains to absorption only.

Different from this prediction, the present data indicate that the disorder for triplets, expressed through the phosphorescence line width, is smaller than that for singlets, manifested in the fluorescence line width, for compounds such as PF2/6 and PIF. There are also important exceptions of this notion where the line width of fluorescence and phosphorescence are equal. If the main contribution to  $\sigma$  is due to energetic randomness of the chain environment rather than to conformational variation, it should not matter how large the electronic coupling is along the chain because the line inhomogeneity is due to chain environment. MeLPPP and in the Pt-polymer are the most ordered members in the series (as is evident by their narrow line width in absorption and emission), and we consider their  $\sigma_{\text{T}}$  and  $\sigma_{\text{S}}$  values are the same because they are of interchain rather than of intrachain origin. The other extreme is DOOPPP, which is highly disordered. If an exciton is confined in a short chain segment due to chain disorder, inhomogeneous line broadening should also be the same for singlet and triplet states because in this case the exciton is squeezed by torsional breaks limiting the conjugation and, consequently, the size of the electronic intrachain coupling becomes again irrelevant. The specific localization of triplet excitations should only matter in the case of intermediate disorder, realized, for instance, in PF2/6 and PIF. In this case, the environment-induced interchain and the torsion-induced intrachain disorder are superimposed, yet the intrachain contribution is smaller for triplets than for singlet excitations because triplets are rather more confined. Thus, in summary, there is a difference between the theoretically predicted line width order (with the disorder being larger for the triplets than for the singlet) and the experimentally found result (with an equal or more narrow line width for triplets). This difference may in principle be assigned to the fact that experimental data on a triplet can only be obtained from emission measurements while the theory pertains only to absorption. However, we consider that a dramatic change in the order of the singlet and triplet line width leading to a reversal upon relaxation is unlikely.

## 5. Conclusions

Stimulated by the current endeavor to understand what effect dynamic and static torsions have on the electronic properties of a  $\pi$ -conjugated chain,<sup>1,18,20–25</sup> we studied the inhomogeneous spectral broadening of singlet excitations in oligomers and

polymers of the poly(*p*-phenylenevinylene)-type and of the poly(*p*-phenylene)-type in fluid and frozen MeTHF solution as well as in bulk films over a broad temperature range. We also compared the inhomogeneous broadenings of fluorescence and phosphorescence spectra in poly(*p*-phenylene)-type films as function of temperature. Using a Franck–Condon analysis to deconvolute the spectra, we determined the temperature dependence of the effective chain length and of the inhomogeneous line broadening. From this information we can distinguish the effect of static intrachain disorder from that of Van der Waals-type polarization in the chain environment and we can extract the temperature dependence of the torsion-induced contribution to the line broadening. By comparing the current experimental results with the recent theory of thermally induced ring torsions by Barford and Trembath, we find that the theory provides insight to the electronic structure of conjugated polymers in solution; however, the behavior of materials as used in thin film devices is not yet described adequately by the theoretical model. Both the temperature dependence as well as the absolute magnitude of the disorder due to torsional displacements could still be refined. This is particularly true for bulk films of the MEH-PPV and poly(*p*-phenylene)-type materials in which inhomogeneous spectral broadening is virtually temperature independent because conformational disorder is frozen-in when a film is formed from solution. The main reason for the discrepancy between theory and experiment appears to be an insufficient incorporation of effects due to the molecular environment on the torsional motions of the repeat units, such as a higher viscosity due to side chain entanglements. By comparing fluorescence and phosphorescence line widths in poly(*p*-phenylene)-type films we further demonstrate that singlet and triplet line widths can be identical in cases of very small and very high disorder, yet that for intermediate disorder, the phosphorescence line width is smaller than the fluorescence line width. The fact that triplet states are more localized than singlets is only relevant to the line width in the case of intermediate disorder.

In summary, we have established quantitatively how the static intrachain and interchain contributions to inhomogeneous line broadening evolve with temperature both in fluid and in solid systems, for both singlets and triplets. We believe this may provide a useful basis for the interpretations of charge and energy transfer processes that involve chain dynamics, and that this may hopefully stimulate further theoretical endeavors toward a realistic description on the causes and effects of static disorder.

**Acknowledgment.** We thank SCJ Meskers for supplying the data of Refs 27 and 28 in electronic form. The MeLPPP was supplied by Ulrich Scherf. This work was supported by the German-Israeli Foundation for Scientific Research & Development (GIF) Contract No. I-897-221.10/2005.

## References and Notes

- (1) Scholes, G. D. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 57.
- (2) Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- (3) Beenken, W. J. D. *Phys. Status Solidi A-Appl. Mater. Sci.* **2009**, *206*, 2750.
- (4) Kador, L. J. *Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5574.
- (5) Dieckmann, A.; Bässler, H.; Borsenberger, P. M. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 8136.
- (6) Young, R. H. *Philos. Mag. B* **1995**, *72*, 435.
- (7) Novikov, S. V.; Dunlap, D. H.; Kenkre, V. M.; Parris, P. E.; Vannikov, A. V. *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4472.
- (8) Bässler, H. *Phys. Status Solidi B* **1993**, *175*, 15.
- (9) Schein, L. B.; Tyutnev, A. J. *Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7295.
- (10) Borsenberger, P. M.; Weiss, D. S. *Organic Photoreceptors for Xerography*; New York, NY, U.S., 1998.
- (11) Richert, R. J. *Chem. Phys.* **2000**, *113*, 8404.
- (12) Cornil, J.; dos Santos, D. A.; Crispin, X.; Silbey, R.; Brédas, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1289.
- (13) Scholes, G. D.; Larsen, D. S.; Fleming, G. R.; Rumbles, G.; Burn, P. L. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 13670.
- (14) Meskers, S. C. J.; Hubner, J.; Oestreich, M.; Bässler, H. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9139.
- (15) Walter, M. J.; Lupton, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 167401.
- (16) Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 173.
- (17) Brédas, J. L.; Silbey, R. *Science* **2009**, *323*, 348.
- (18) Barford, W.; Trembath, D. *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 165418.
- (19) Makhov, D. V.; Barford, W. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165201.
- (20) Milota, F.; Sperling, J.; Szocs, V.; Tortschanoff, A.; Kauffmann, H. F. J. *Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9870.
- (21) Westenhoff, S.; Beenken, W. J. D.; Friend, R. H.; Greenham, N. C.; Yartsev, A.; Sundström, V. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166804.
- (22) Schmid, S. A.; Abbel, R.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W.; Herz, L. M. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 085438.
- (23) Chang, M. H.; Hoffmann, M.; Anderson, H. L.; Herz, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10171.
- (24) Cirmi, G.; Brida, D.; Gambetta, A.; Piacenza, M.; Della Sala, F.; Favaretto, L.; Cerullo, G.; Lanzani, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 7917.
- (25) Dykstra, T. E.; Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Gierschner, J.; Claudio, G.; Bittner, E. R.; Knoester, J.; Scholes, G. D. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 656.
- (26) Rissler, J. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 92.
- (27) Narwark, O.; Gerhard, A.; Meskers, S. C. J.; Brocke, S.; Thorn-Csanyi, E.; Bässler, H. *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 17.
- (28) Narwark, O.; Meskers, S. C. J.; Peetz, R.; Thorn-Csanyi, E.; Bässler, H. *Chem. Phys.* **2003**, *294*, 1.
- (29) Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegel, P.; Bässler, H.; Köhler, A. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 115103.
- (30) Scherf, U.; Müllen, K. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 489.
- (31) Khan, A. L. T.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Banach, M. J.; Köhler, A. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 085201.
- (32) Khan, A. L. T.; Banach, M. J.; Köhler, A. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 905.
- (33) Ho, P. K. H.; Kim, J. S.; Tessler, N.; Friend, R. H. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2709.
- (34) Khan, A. L. T. Ph.D. thesis, University of Cambridge, 2005.
- (35) Sherwood, G. A.; Cheng, R.; Smith, T. M.; Werner, J. H.; Shreve, A. P.; Peteanu, L. A.; Wildeman, J. J. *Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 18851.
- (36) Traiphol, R.; Charoenthai, N. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 135.
- (37) Padmanaban, G.; Ramakrishnan, S. J. *Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14933.
- (38) Meskers, S. C. J.; Janssen, R. A. J.; Haverkort, J. E. M.; Wolter, J. H. *Chem. Phys.* **2000**, *260*, 415.
- (39) Traiphol, R.; Sanguansat, P.; Srihirin, T.; Kerdcharoen, T.; Osotchan, T. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1165.
- (40) Bässler, H.; Schweitzer, B. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 173.
- (41) Tilgner, A.; Trommsdorff, H. P.; Zeigler, J. M.; Hochstrasser, R. M. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 781.
- (42) Chang, R.; Hsu, J. H.; Fann, W. S.; Yu, J.; Lin, S. H.; Lee, Y. Z.; Chen, S. A. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 153.
- (43) Mirzov, O.; Scheblykin, I. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 5569.
- (44) Pauck, T.; Bässler, H.; Grimme, J.; Scherf, U.; Müllen, K. *Chem. Phys.* **1996**, *210*, 219.
- (45) Di Paolo, R. E.; Burrows, H. D.; Morgado, J.; Macanita, A. L. *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 448.
- (46) Di Paolo, R. E.; de Melo, J. S.; Pina, J.; Burrows, H. D.; Morgado, J.; Macanita, A. L. *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2657.
- (47) Movaghar, B.; Grünwald, M.; Ries, B.; Bässler, H.; Wurtz, D. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 5545.
- (48) Hoffmann, S. T.; Koenen, J.-M.; Forster, M.; Scherf, U.; Scheler, E.; Strohriegel, P.; Bässler, H.; Köhler, A. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 165208.
- (49) Schwartz, B. J. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *54*, 141.
- (50) Aharon, E.; Breuer, S.; Jaiser, F.; Köhler, A.; Frey, G. L. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1430.
- (51) Hesse, R.; Hofberger, W.; Bässler, H. *Chem. Phys.* **1980**, *49*, 201.
- (52) Jankowiak, R.; Rockwitz, K. D.; Bässler, H. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 552.

## 8.6 Teilarbeit E (Iridium-Komplexe)

Hoffmann, S. T.; Albuquerque, R. Q.; Wolleb, H.; Murer, P.; Pretot R.; Köhler, A.

On the role of ancillary ligands in controlling the efficiency of blue phosphorescent dopants.

Submitted to *J. Mater. Chem.* **2011**, XX, (xxx)





## On the role of ancillary ligands in controlling the efficiency of blue phosphorescent dopants

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Rodrigo Q. Albuquerque<sup>1</sup>, Heinz Wolleb<sup>2</sup>, Peter Murer<sup>2</sup>, Roger Pretot<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Experimental Physics II and Bayreuth Institute for Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, Bayreuth 95440, Germany.* <sup>2</sup>*BASF Schweiz AG, Mattenstrasse 22, CH-4058 Basel, Switzerland*

*Correspondence should be addressed to Anna Köhler*

*\*e-mail: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de)*

### Abstract

We report a detailed spectroscopic and quantum chemical investigation into the contribution of ancillary ligands to non-radiative decay routes in blue phosphorescent iridium-complexes. We prepared and compared heteroleptic and homoleptic Ir(III)-complexes with cyclometalated ligands based on 2-Phenyl-2H-[1,2,3]triazole in combination with the ancillary ligands Picolinate, 2-(5-Trifluoromethyl-2H-pyrazol-3-yl)-pyridine and 2-(1H-Tetrazol-5-yl)-pyridine. We find that at 10K, phosphorescence takes place from a triplet state involving MLCT transitions to the conjugated cyclometalated ligand for all compounds. In contrast at 300K, thermally activated energy transfer takes place to a triplet state involving MLCT transitions based on the ancillary ligands, from which radiative decay is inefficient. While optimization of the ancillary ligand orbitals results in a need for higher activation energies, this inefficient decay channel remains dominant at room temperature. We show that replacement of the ancillary ligand by preparing a homoleptic complex eliminates this decay pathway, though bulky steric groups are required to avoid otherwise occurring excimer formation.

## I. INTRODUCTION

There is a strong demand for efficient phosphorescent emitters that can be employed for organic light-emitting diode applications. Since a choice of suitable metal complexes are already available with efficient emission ranging from the deep red spectral range up to the sky-blue region, much research in the past years focused on the design principles and on the synthetic methods needed to prepare transition metal complexes with efficient phosphorescence in the true-blue region.

The preparation of homoleptic complexes, i.e. complexes consisting of three equal cyclometalated ligands, sometimes requires harsh synthetic conditions that challenge the stability of the ligand. In contrast, established less demanding synthetic methods suffice for the realization of heteroleptic complexes (containing two cyclometalated ligands and an ancillary ligand). This presents therefore the most attractive route for tuning the emission color, and a wide range of heteroleptic iridium-complexes have been developed.<sup>1-3</sup> Extending the emission color to the red spectral range can easily be obtained, for example by increasing the conjugation length of the cyclometalated ligand.<sup>4</sup> Approaches to shift the emission to the blue include reducing the conjugated system on the cyclometalated ligand, for example by destabilizing the LUMO.<sup>4</sup> When pushing this line, one can arrive at a situation where the  $\pi\pi^*$  transitions and the LUMO positions of the cyclometalated ligand and the ancillary ligand become energetically very close. As a result, the lowest triplet excited state is no longer dominated by MLCT transitions to the cyclometalated ligand but instead involves orbitals on the ancillary ligand.<sup>5-7</sup> In this way, the ancillary ligand can even be used as a means for color tuning, yet in order to obtain true-blue emission, this implies that ancillary ligands with high  $\pi\pi^*$  gaps and high LUMOs are required.

A suitable class of ancillary ligands appears to be based on triazole-derivatives. In iridium-complexes with difluorene-substituted phenylpyridyl cyclometalated ligands ( $F_2ppy$ ), triazolyl-pyridine derivatives were initially employed as ancillary ligand with suitable energy levels in place of the more common acetylacetonate (acac), to yield blue-to-greenish emission.<sup>8-10</sup> Detailed studies based on density functional theory (DFT) calculations and on optical spectroscopy revealed that in  $Ir(F_2ppy)_2L^X$  complexes, where  $L^X$  is a triazolyl-pyridine derivative, the emission usually takes place from a MLCT state involving the triazolyl-pyridine ligand, unless the triazolyl-pyridine ligand is strongly distorted by bulky substituents.<sup>11, 12</sup>

Given that the efficient blue emission with 0-0 phosphorescence peaks at about 460nm is the result of the orbitals on the „ancillary“ ligand, it seems a reasonable approach to actually use triazole-based ligands as a cyclometalated ligand. Hence Beyer and coworkers prepared  $Ir(III)$ -complexes where 1-Phenyl-1H-[1,2,3]triazoles as cyclometalated ligands were combined with bipyridine (bpy), picolinate (pic) or acetylacetonate (acac) as ancillary ligands.<sup>13</sup>



Blue emission with a peak at 435nm, resulting from involvement of phenyl-triazole orbitals in the emissive state, could only be observed with acac. Unfortunately, the phosphorescence quantum yield in solution at room temperature was very low with about 2%, rendering it unsuitable for practical applications. This is in contrast to an analogous compound by Tomkute-Lukšiene where the phenyl-triazole is fused with a quinoline ring to give a bis-cyclometalated Ir(III)-complex with acac as ancillary ligand that displays highly efficient yellow phosphorescence of 78% in solution.<sup>14</sup> It appears that by blue-shifting the emission, non-radiative decay pathways become accessible. In order to advance the design of true-blue emitting phosphorescent dopants, it is necessary to understand the origin and the mechanism of such non-radiative decay processes.

In this paper we report a photophysical study on the role of the ancillary ligand in controlling the quantum efficiency of emission in blue-emitting Ir(III)-complexes based on 2-Phenyl-2H-[1,2,3]triazoles as bis-cyclometalating ligand. We show that thermally activated inter-ligand energy transfer to the ancillary ligand can act as a major loss channel to reduce emission efficiency. We demonstrate that this loss channel can be avoided by preparing analogous homoleptic complexes.

The synthesis of the heteroleptic and homoleptic complexes is also reported. Note that in these compounds, the phenyl ring is connected to a nitrogen, in contrast to the 1-Phenyl-1H-[1,2,3]triazoles used by Beyer et al., where the phenyl connects to a carbon atom.<sup>13</sup>

## II. EXPERIMENTAL METHODS

### Materials and reagents

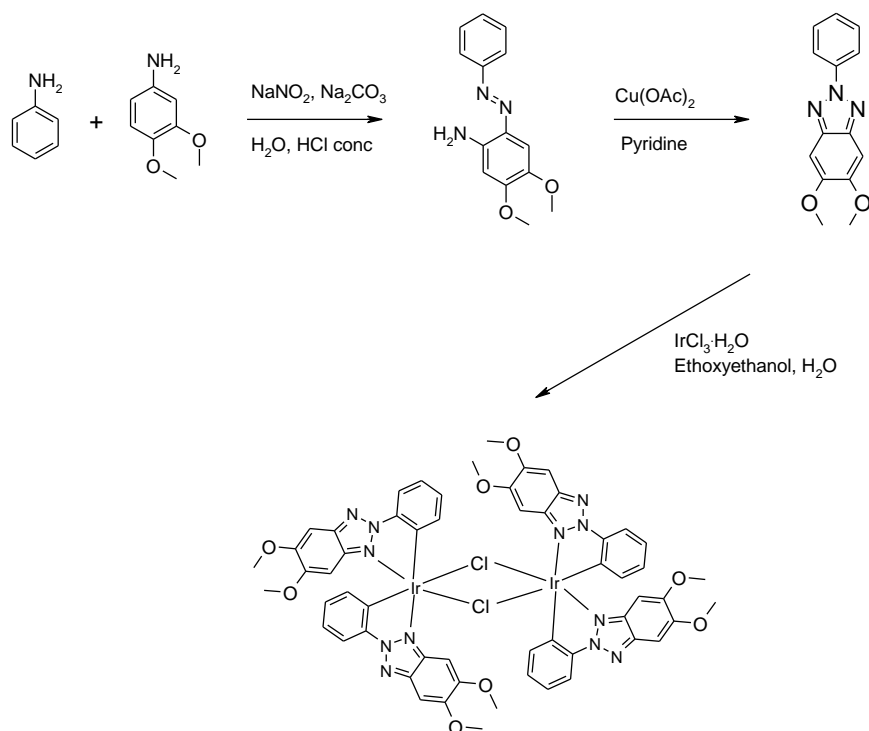
2-Picolinic acid, 5-(2-Pyridine)-3-(trifluoromethyl)-pyrazole, (2-Pyridine)-1H-tetrazole, Flrpic (compound **1**) and all reagents were obtained from commercial suppliers and used as received.

### Measurements and characterization

The  $^1\text{H}$  NMR spectra were collected on a Bruker dpx 300 spectrometer. LC-MS were recorded on a Finnegan Surveyor MSQ chromatograph. GC-MS were recorded on a Thermo PolarisQ in combination with a Thermo Trace GC Ultra chromatograph.

### Synthesis of ligands and dimeric precursor complexes

2-Phenyl-2H-[1,2,3]triazole was prepared according to<sup>15</sup>. Tetrakis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato- $\text{C}^2, \text{N}^3$ )- $\mu$ -(dichloro)diiridium was prepared according to<sup>16</sup>. Schemes 1 and 2 show the chemical structures of the newly developed intermediates as well as the corresponding synthetic routes.



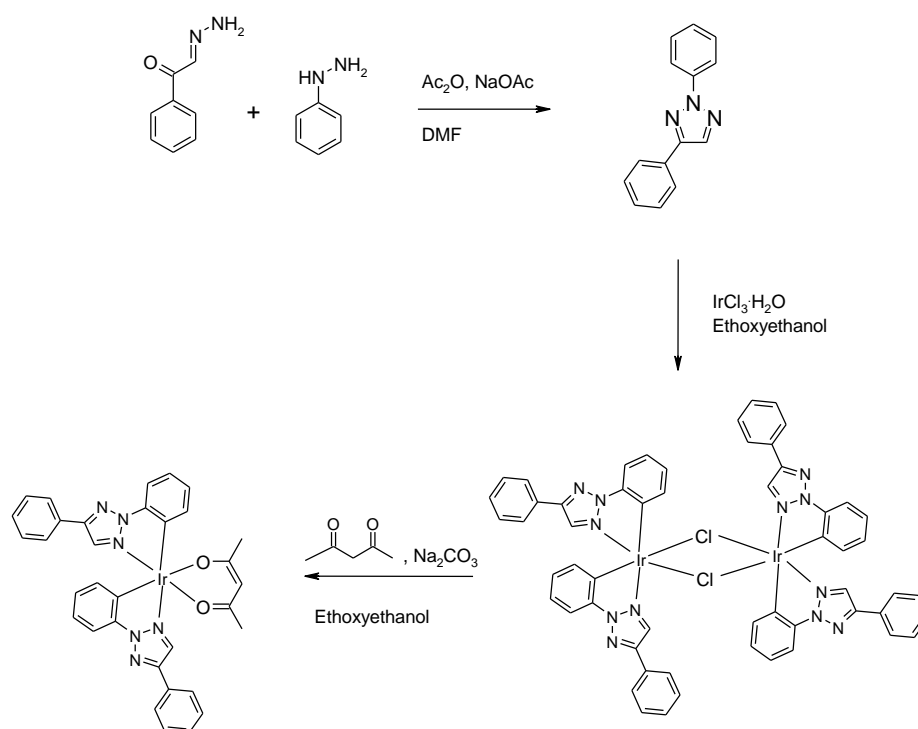
**Scheme 1**

**4,5-Dimethoxy-2-phenylazo-phenylamine.** Aniline (5.48 ml, 60.0 mmol) was added to a mixture of water (100 ml) and conc. HCl (16 ml) and the resulting yellow solution was cooled to 0°C with an ice bath under  $\text{N}_2$ . A solution of  $\text{NaNO}_2$  (4.15 g, 60.17 mmol) in water (30 ml) was

added drop by drop within 30 min and the resulting yellow solution was stirred for 45 min and then Sulfaminic acid (0.5 g, 5.15 mmol) was added (solution A). Dimethoxyaniline (9.21 g, 60.01 mmol) and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (12.84 g, 121.2 mmol) were added to water (250 ml) and the resulting grey suspension was cooled to 0°C under  $\text{N}_2$ . Solution A was then added drop by drop within 15 min and the resulting red suspension was stirred for 2.5 h. Then Ethyl acetate (400 ml) was added and the two phases were separated. The aqueous phase was washed with Ethyl acetate (2x 200 ml) and the combined organic phases were washed with water (2x 250 ml) and brine (1x 250 ml), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered and evaporated. The crude red, oily product was purified by flash chromatography using Ethyl acetate/Hexane = 1:1 as an eluent to yield 4,5-Dimethoxy-2-phenylazo-phenylamine as a red oil (7.21 g, 46%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.79 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 7.46 (t,  $J$  = 7.0 Hz, 2H), 7.42 – 7.32 (m, 2H), 6.25 (s, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.90 (s, 3H).

**5,6-Dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazole.** 4,5-Dimethoxy-2-phenylazo-phenylamine (10.6 g, 41.2 mmol) and  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (41.1 g, 206 mmol) were added to Pyridine (200 ml) and the resulting suspension was degassed by evacuating and flushing with Argon. The red suspension was stirred at 100°C for 16 h under Argon, cooled to room temperature, filtered and the washed with Ethyl acetate (3x 250 ml). The filtrate was washed with 0.5M HCl (3x 250 ml), water (2x 250 ml) and brine (1x 250 ml), dried over  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtered, evaporated and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield 5,6-Dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazole as a white solid (10.3 g, 98%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 8.24 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H), 7.54 (t,  $J$  = 8.5 Hz, 2H), 7.38 (t,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.14 (s, 2H), 3.99 (s, 6H).

**Tetrakis(5,6-dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazolato- $\text{C}^2, \text{N}^3$ )- $\mu$ -(dichloro)diiridium.** 5,6-Dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazole (7.8 g, 30.55 mmol) and  $\text{IrCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4.26 g, 14.28 mmol) were added to Ethoxyethanol (200 ml) and water (64 ml). The resulting suspension was degassed four times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was heated to 130°C for 16 h, then cooled to room temperature and diluted with water (64 ml). The suspension was filtered, washed with Hexane (2x 100 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield Tetrakis(5,6-dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazolato- $\text{C}^2, \text{N}^3$ )- $\mu$ -(dichloro)diiridium as a yellow solid (7.8 g, 74%).  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , ppm): 7.72 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 7.29 (s, 4H), 7.06 (s, 4H), 6.89 (t,  $J$  = 8.2 Hz, 4H), 6.55 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 4H), 5.86 (d,  $J$  = 7.9 Hz, 4H), 4.04 (s, 12H), 3.50 (s, 12H).



Scheme 2

**2,4-Diphenyl-2H-[1,2,3]triazole.** 2-Isonitroso-acetophenone (16.5 g, 107.3 mmol) and Phenylhydrazine (11.96 g, 107.3 mmol) were molten at 80°C under Argon. Then the reaction mixture was cooled to 50°C and DMF (50 ml) was added, followed by NaOAc (13.28 g, 161.0 mmol). To the resulting orange suspension Acetic acid anhydride (21.03 g, 203.9 mmol) were added drop by drop within 50 min. An exothermic reaction occurred and the temperature increased to 85°C. The reaction mixture was stirred at 65°C for 2 h, then cooled to room temperature and diluted with Dichloromethane (300 ml). The organic phase was washed with water (2x 20 ml), dried over MgSO<sub>4</sub>, filtered and evaporated. The residue was dissolved in Dichloromethane (50 ml), Hexane (200 ml) was added and the Dichloromethane distilled off. And the resulting solution was stored at -18°C over night and the crystals formed were filtered off, washed with Hexane (2x 50 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield 2,4-Diphenyl-2H-[1,2,3]triazole (21.4 g, 90%) as yellow crystals. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.78 (s, 1H), 7.81 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 7.44 – 7.34 (m, 5H), 7.28 – 7.25 (m, 2H), 7.06 (t, J = 7.3 Hz, 1H). GC-MS: m/z = 222.0 ([M + H]<sup>+</sup>), Purity 99.9%.

**Tetrakis(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)-μ-(dichloro)diiridium.** 2,4-Diphenyl-2H-[1,2,3]triazole (9.4 g, 42.5 mmol) and IrCl<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (7.3 g, 20.24 mmol) were added to Ethoxyethanol (100 ml). The resulting red suspension was degassed four times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was heated to 123°C for 24 h. The suspension was filtered, washed with Ethoxyethanol (20 ml), Ethanol (2x 300 ml) and Hexane (1x 100 ml)

and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield Tetrakis(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)-μ-(dichloro)diiridium (12.2 g, 90%) as an orange solid. LC-MS: m/z = 1337.4 ([M + H]<sup>+</sup>), Purity 98.9%.

**Bis(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)(acetylacetonato-O,O)iridium(III).**

Tetrakis(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)-μ-(dichloro)diiridium (10.0 g, 7.5 mmol), Acetylacetone (3.0 g, 30.0 mmol) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.0 g, 75.0 mmol) were added to Ethoxyethanol (100ml) and the resulting suspension was heated to 123°C for 1 h under Argon. The beige suspension was filtered and washed with Ethanol (2x 100 ml). The residue was suspended in water (100 ml), stirred for 30 min, filtered, washed with water (100 ml) and Ethanol (50 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h. The crude product was suspended in water (100 ml), stirred for 30 min, filtered, washed with water (100 ml) and Ethanol (20 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield Bis(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)(acetylacetonato-O,O)iridium(III) (6.1 g, 55%) as a yellow solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.05 (s, 2H), 8.00 (d, J = 7.2 Hz, 4H), 7.71 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 7.54 (t, J = 6.8 Hz, 4H), 7.47 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.95 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 6.77 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 6.36 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 5.30 (s, 1H), 1.89 (s, 6H). LC-MS: m/z = 732.9 ([M + H]<sup>+</sup>), Purity 99.3%.

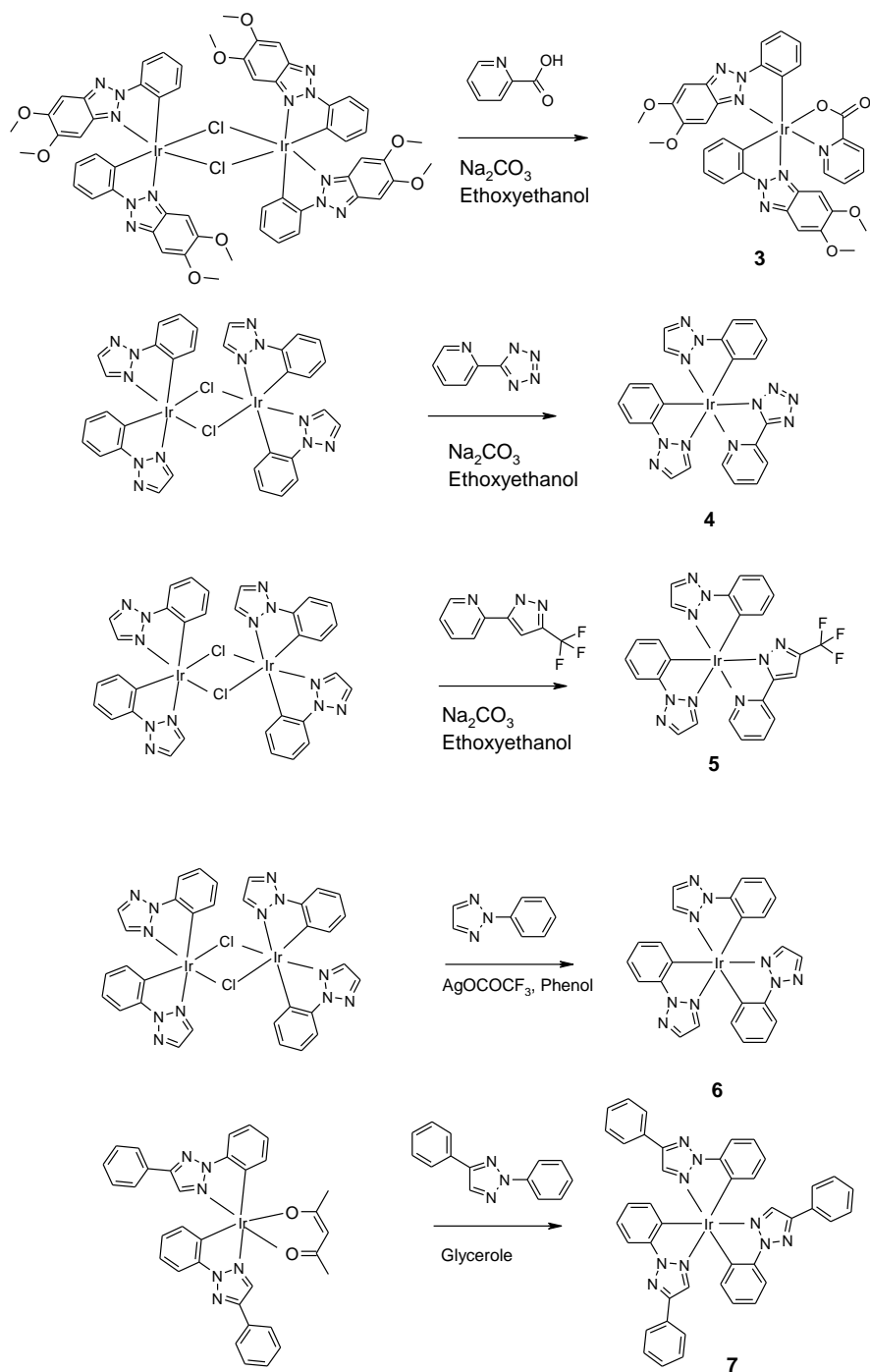
Synthesis of complexes

Bis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)(2-picolinato-N,O)iridium(III) (compound 2) was prepared according to <sup>17</sup>. Scheme 2 shows the chemical structures of the newly developed Ir(III) complexes as well as the synthetic routes.

**Bis(5,6-dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)(2-picolinato-N,O)iridium(III) (compound 3).**

Tetrakis(5,6-dimethoxy-2-phenyl-2H-benzotriazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)-μ-(dichloro)-diiridium (3.54 g, 2.4 mmol), 2-Picolinic acid (0.89 g, 7.2 mmol) and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.54 g, 24.0 mmol) were added to Ethoxyethanol (200ml) and the resulting suspension was degassed five times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was heated to 100°C for 16 h, then cooled to room temperature and evaporated. The residue was dissolved in Dichloromethane (300 ml), filtered and washed with Dichloromethane (3x 100 ml). The resulting solution was evaporated to 100 ml, added drop by drop to Hexane (200 ml) and stirred for 15 min. The resulting suspension was filtered, washed with Hexane (3x 20 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h. The crude product was purified by flash chromatography using Ethyl acetate/MeOH = 40:1, then 20:1 as an eluent to yield compound 3 as a yellow solid (3.30 g, 83%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.28 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.88 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.76 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (s, 1H), 7.39 – 7.34 (m, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 7.00 (t,

$J = 7.3$  Hz, 1H), 6.93 (t,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 6.76 – 6.65 (m, 2H), 6.26 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 6.04 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 5.05 (s, 1H), 3.95 (s, 6H), 3.93 (s, 3H), 3.92 (s, 3H). LC-MS:  $m/z = 823.9$  ( $[M + H]^+$ ), Purity 99.2%.



Scheme 3

**Bis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato- $C^2,N^3$ )((2-pyridyl)-1H-tetrazolato- $N,N$ )iridium(III) (compound 4).** Tetrakis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato- $C^2,N^3$ )- $\mu$ -(dichloro)diiridium (1.0 g, 0.969 mmol), (2-Pyridine)-1H-tetrazole (0.36 g, 2.42 mmol) and  $Na_2CO_3$  (1.13 g, 10.66 mmol) were added to Ethoxyethanol (20 ml) and the resulting suspension was degassed five times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was refluxed for 18 h, then cooled to room temperature and diluted with Dichloromethane (100 ml). The resulting solution was washed with water (3x 20 ml), dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and evaporated. The crude product was dissolved in Dichloromethane (30 ml) and added drop by drop to Heptane (150 ml) while stirring. The resulting suspension was filtered, washed with Heptane (3x 20 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h. The product as dissolved in Dichloromethane (70 ml) covered carefully with Heptane (100 ml) and stored at 5°C for 24 h. The resulting suspension was filtered, washed with Heptane (3x 20 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield compound 4 as a white solid (230 mg, 19%).  $^1H$  NMR (DMSO, ppm): 8.36 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.18 (t,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.84 – 7.80 (m, 2H), 7.67 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.63 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 7.53 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 1H), 7.49 (s, 1H), 7.13 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.06 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 6.98 (t,  $J$  = 8.7 Hz, 1H), 6.89 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 1H), 6.29 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 6.20 (d,  $J$  = 6.3 Hz, 1H). LC-MS:  $m/z$  = 628.3 ( $[M + H]^+$ ), Purity 99.1%.

**Bis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato- $C^2,N^3$ )(5-(2-pyridyl)-3-(trifluoromethyl)-pyrazolato- $N,N$ )iridium(III) (compound 5).** Tetrakis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato- $C^2,N^3$ )- $\mu$ -(dichloro)diiridium (1.0 g, 0.969 mmol), 5-(2-Pyridyl)-3-(trifluoromethyl)-pyrazole (0.527 g, 2.42 mmol) and  $Na_2CO_3$  (1.13 g, 10.66 mmol) were added to Ethoxyethanol (20 ml) and the resulting suspension was degassed five times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was refluxed for 18 h, then cooled to room temperature and diluted with Dichloromethane (100 ml). The resulting solution was washed with water (3x 20 ml), dried over  $Na_2SO_4$ , filtered and evaporated to 5 ml of solution and added drop by drop to Heptane (100 ml) while stirring. The resulting suspension was filtered, washed with Heptane (3x 20 ml) and dried at 40°C/125mbar for 24 h. The product was dissolved in Dichloromethane (5 ml) and added drop by drop to Heptane (100 ml) while stirring. The resulting suspension was filtered, washed with Heptane (3x 20 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h. The product was dissolved in Dichloromethane (20 ml), covered carefully with Heptane (100 ml) and stored at 5°C for 24 h. The resulting suspension was filtered, washed with Heptane (3x 20 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h to yield compound 5 as a slightly yellow solid (332 mg, 30%).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm): 7.87 (d,  $J$  = 5.4 Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.78 (s, 1H), 7.74 – 7.70 (m, 2H), 7.67 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.08 – 6.80 (m, 7H), 6.31 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H), 6.28 (d,  $J$  = 2.7 Hz, 1H). LC-MS:  $m/z$  = 694.2 ( $[M + H]^+$ ), Purity 98.9%.

**Tris(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)iridium(III) (compound 6).** Tetrakis(2-phenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)- $\mu$ -(dichloro)diiridium (52 mg, 0.05 mmol), 2-Phenyl-2H-[1,2,3]triazole (44 mg, 0.3 mmol), AgOCOCF<sub>3</sub> (22 mg, 0.1 mmol) and Phenol (1.5 g) were mixed, heated to 70°C and degassed five times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was heated to 100°C for 1.5 h, then to 200°C for 18 h. The reaction mixture was cooled to room temperature, dissolved in Ethyl acetate (50 ml) and washed with 1M NaOH solution (10 ml). The aqueous phase was extracted with Ethyl acetate (1x 50 ml), the combined organic phases were washed with 1M NaOH solution (2x 10 ml), water (2x 10 ml), brine (1x 10 ml), dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtered and evaporated. The crude product was purified by flash chromatography using Ethyl acetate/hexane = 1:1 as an eluent to yield compound 6 as a beige solid (22 mg, 35%). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 7.78 (s, 3H), 7.73 (d, J = 7.9 Hz, 3H), 7.20 (s, 3H), 7.04 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 6.88 (t, J = 7.6 Hz, 3H), 6.75 (d, J = 7.3 Hz, 3H). LC-MS: m/z = 626.3 ([M + H]<sup>+</sup>), Purity 99.6%.

**Tris(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)iridium(III) (compound 7).** Bis(2,4-diphenyl-2H-[1,2,3]triazolato-C<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>)(acetylacetonato-O,O)iridium(III) (5.0 g, 6.8 mmol) and 2,4-Diphenyl-2H-[1,2,3]triazole (3.8 g, 17.0 mmol) were added to 100 ml of Glycerol and degassed five times by evacuating and flushing with Argon. The reaction mixture was heated to 175°C for 3.5 h, cooled to room temperature and diluted with Methanol (400 ml). The resulting suspension was filtered, washed with Methanol (3x 100 ml) and dried at 40°C/125 mbar for 24 h. The crude product was dissolved in Dichloromethane (300 ml), filtered through a pad of silica and the filtrate was evaporated. The product was purified by flash chromatography using Ethyl acetate/hexane = 9:1 as an eluent to yield compound 7 (0.9 g, 16%) as a yellowish solid. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): 8.32 (s, 3H), 7.72 – 7.63 (m, 9H), 7.17 – 7.14 (m, 9H), 6.92 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 6.65 (t, J = 7.5 Hz, 3H), 6.05 (d, J = 7.5 Hz, 3H). LC-MS: m/z = 854.1 ([M + H]<sup>+</sup>), Purity 98.6%.

### Spectroscopic investigations

For optical measurements, thin films of 2wt% complex in a polystyrene matrix were spun cast from toluene solutions with concentrations of 20 mg/ml onto quartz (Spectrosil B) substrates. Films were typically of 100 nm to 130 nm thickness as measured using a Dektak 150 Systems profilometer from Veeco. A Cary5000 UV-Vis-NIR spectrometer was used to take the absorption spectra of the thin films and solution measurements in toluene with a concentration of  $1 \times 10^{-5}$  mol/l.

The phosphorescence intensity and the lifetime of the materials are very sensitive to the oxygen in the solution. Therefore we degassed the samples completely by freezing out the



oxygen through several pump-thaw cycles. Afterwards the sample was closed by melting the glass under vacuum.

The photoluminescence (PL) spectra were taken with the samples mounted in a continuous flow helium cryostat. To avoid contamination of the samples with oxygen, the sample chamber was evacuated to  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  mbar for about 45 minutes before refilling with a small amount of Helium as exchange gas. The temperature was controlled with an Oxford Intelligent temperature controller-4 (ITC-502). For the purely organic compounds, excitation was provided by a pulsed, frequency-tripled Nd-YAG laser at 355 nm (3.49 eV) (Spectron SL401). The duration of the laser pulses was 6 ns and the laser was operated at a repetition rate of 10 Hz. The light emitted by the sample was dispersed and subsequently detected by a time gated intensified CCD camera (Andor iStar DH734-18F-9AM). The measurements were taken with a delay time of 500 ns and a gate width of 40 ms which corresponds to a near cw situation. The measurements were carried out at an excitation density of about  $250 \mu\text{Jcm}^{-2}\text{pulse}^{-1}$ . To increase the signal-to-noise-ratio, all spectra were obtained by averaging over 200 laser shots at a particular delay time. The lifetimes were measured by taking spectra at different delay times.

The quantum efficiency of the thin film samples was measured in a nitrogen floated integrating sphere with an Argon Ion laser by exciting in the multimode at 351 nm and 363 nm. The phosphorescence lifetimes were determined from the decay curves of the photoluminescence by a monoexponential fit.

#### Quantum Chemical Calculations

Density Functional Theory (DFT) calculations were carried out for using the B3LYP hybrid functional<sup>18, 19</sup> together with LANL2DZ<sup>20-22</sup> and 6-31G\*<sup>23-32</sup> basis sets for iridium and lighter atoms, respectively, the ground state geometries and low-lying excited state energies were calculated. The excited states were calculated by using Time-Dependent-DFT with the optimized ground-state geometries. All DFT calculations were carried out with the Gaussian 03 program.

### III. RESULTS

We investigated a set of iridium complexes as shown in Fig 1. The well-investigated and widely used blue emitting Irpic (compound **1**) is employed as a reference compound. With pic as ancillary ligand, the blue emitting and the green emitting compounds **2** and **3** were prepared. Similar to the results of Tomkute-Luksiene and of Beyer,<sup>13, 14</sup> we find the blue emitter to be very inefficient in contrast to the green emitter. As shall be detailed below, we identify a thermally activated loss mechanism involving the ancillary pic ligand. Replacing pic by more suitable ligands yields compounds **4** and **5**. While we find the activation energy to the non-radiative channel to be higher in these compounds, it is still dominant at room temperature. This pathway can be eliminated by preparing the homoleptic compounds **6** and **7**, where the bulky phenyl group in **7** was found necessary to avoid excimer formation.

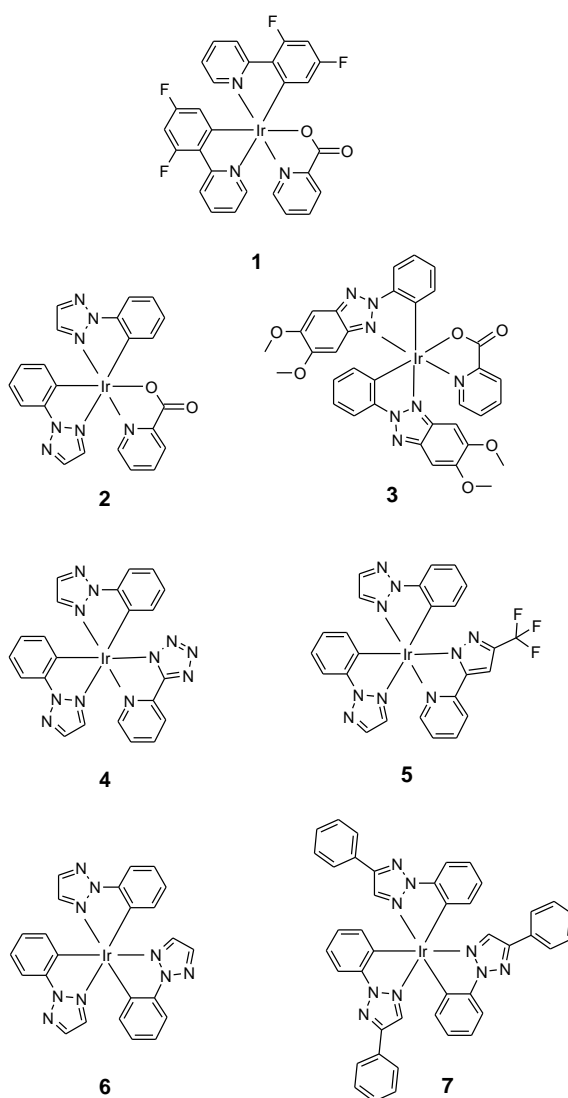


Figure 1: Chemical structure of the materials investigated.

### III.I Identification of the non-radiative decay pathway

Fig. 2 compares the phosphorescence of the triazo-based Ir(III)-complex **2** with that of Irpic **1**, and with that of the Ir(III)-complex **3** that has related, yet more extended triazo-based ligands. All iridium-complexes are embedded at 2 wt % in a polystyrene matrix. At 10 K, all three Ir(III)-complexes give a strong and well-structured phosphorescence signal. The triazo-based Ir(III)-complex **2** has an onset of phosphorescence that is shifted by about 20 nm to the blue of the Irpic **1** emission, and concomitantly, the 0-0 phosphorescence peak in **2** is at 2.7 eV instead of the 2.55 eV in **1**. In **3**, the phosphorescence occurs further to the red (0-0 peak at 2.35 eV), as can be expected by the more extended  $\pi$ -conjugated system of the ligand. When comparing the 10 K spectra with the room temperature emission, the spectral position, shape and intensity for **1** and **3** appears largely unchanged. In contrast, for **2**, the phosphorescence signal reduces close to the noise threshold of our detection system, and the shape broadens, with a centre at 2.3 eV and a pronounced red tail.

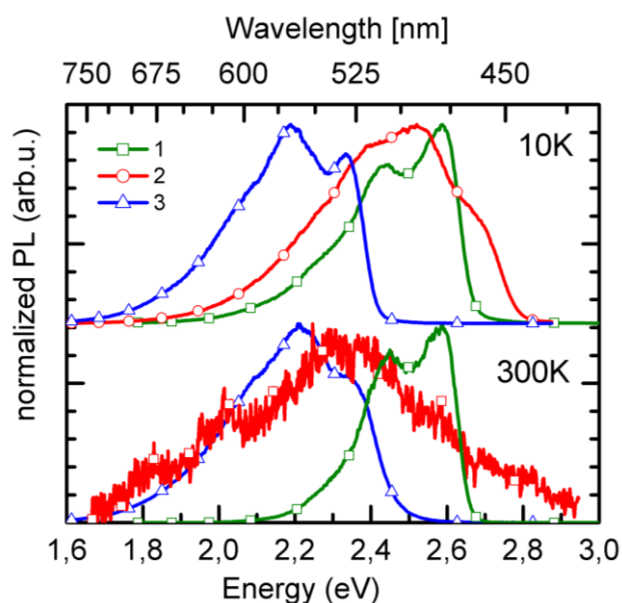
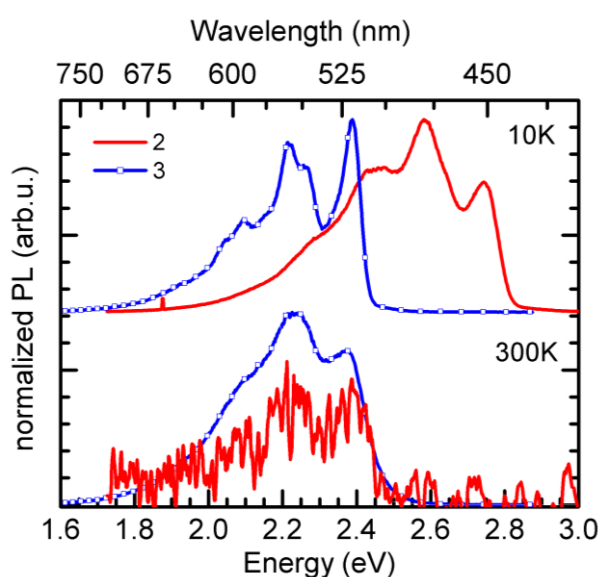


Figure 2: Phosphorescence of compounds **1**, **2** and **3** in 2 wt% polystyrene at 10K (top) and at 300 K (bottom).

In order to examine whether intermolecular interactions such as excimer formation may account for the loss of efficiency in **2**, we measured compounds **2** and **3** in  $10^{-5}$  mol/l solution of toluene. Fig. 3 shows the phosphorescence of **2** and **3** at  $10^{-5}$  mol/l in toluene at 10 K and at room temperature. The phosphorescence in the glass at 10 K is intense for both compounds. For **2**, the spectral position and shape are essentially unchanged compared to the 10 K film spectra. However in the room temperature solution, only a weak emission from 1.8 to 2.4 eV remains, while emission in the range from 2.4 to 2.8 eV is absent. From this data it seems that the long-lived emission of **2** is composed of two emitting species. Emission from

an excited state with a 0-0 peak at about 2.7 eV can be seen in glass or film at 10 K. At room temperature, this emission disappears entirely (in solution) or partially (in film), and a weak emission from a state with a 0-0 peak at about 2.4 eV remains. Even though the signal-to-noise ratio in the 300K data of Fig. 3 is poor, some vibrational structure with peaks at 2.4 and 2.2 eV can be observed in the solution spectra. This excludes an excimer as source for this emission. For **3**, the position of the 0-0 peak in glass and film coincide, yet the vibrational structure in the glass is sharper and has different weights. At room temperature, the emission is still intense, yet the intensity distribution in the vibrational peaks has changed such as to coincide with the thin film spectrum.



**FIGURE 3:** Phosphorescence intensity of compounds **2** and **3** at 10<sup>-5</sup> mol/l in toluene solution at 10K (top) and at room temperature (bottom).

To get more insight into this, we have taken the phosphorescence spectra of **2** and **3** at a range of temperatures (Fig. 4 a and b). The spectra shown are taken from neat films. Films taken with the Ir(III)-complexes embedded at 2 wt% in a polystyrene matrix give qualitatively the same spectra, though with a worse signal-to-noise ratio. For **2**, the peak at 2.7 eV gradually disappears upon heating to 200 K, but reappears to some extent at 300K. In a similar way, the relative intensity of the peak at 2.5 eV reduces compared to the peak at 2.3 eV with increasing temperature. For **3**, we observe a qualitative similar phenomenon. The high-energy peak at 2.4 eV disappears upon heating from 10 K to 100 K, yet then reappears and increases in intensity from 200 K onwards. Likewise, the peak at 2.25 eV continuously decreases in intensity relative to the peak at 2.1 eV upon heating the sample. The picture that emerges from the measurements presented in Figs. 2-4 is that for both compounds, there are multiple emissive states, and the occupation of these states is controlled by a tempera-

ture-activated process. The key difference between **2** and **3** seems to be that the dominant state occupied at 300 K in **3** has a high radiative decay rate resulting in a strong phosphorescence signal, while the emitting state at 300 K in **2** appears to have a low radiative decay rate, as evidenced by the poor, hardly detectable phosphorescence signals.

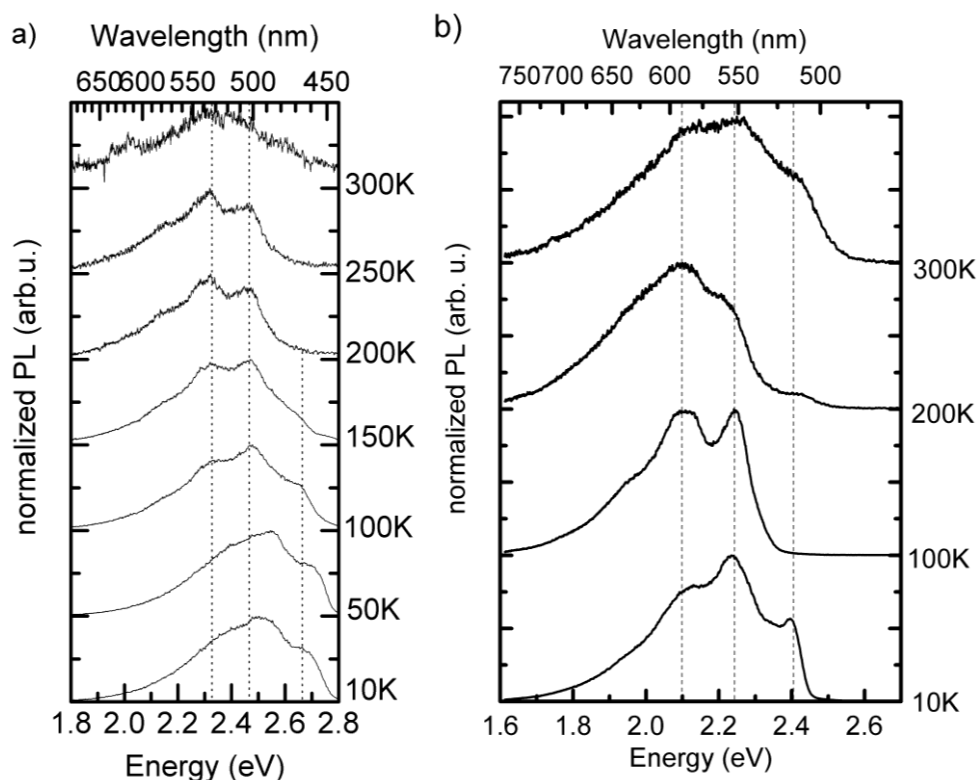


FIGURE 4: Phosphorescence spectra from a neat film (a) of **2** and (b) of **3**, taken at a range of temperatures. The dashed lines indicate the vibrational peak positions.

What causes the difference in the room temperature emission rate between **2** and **3** can be understood with the help of absorption spectra and density functional theory DFT calculations. The absorption spectra of the ligands are compared with the absorption by the corresponding complexes in Fig. 5. Not surprisingly, the onset of absorption for the comparatively short phenyl-triazole-ligand of **2** is at much shorter wavelength (300 nm) than for the longer conjugated ligand of **3** (350 nm). Correspondingly, in the Ir(III)-complexes of **3**, we observe an intense absorption band at the same position (from about 3.4 to 4.0 eV) and with a similar vibrational structure than in the ligand. This band is therefore likely to be an intra-ligand  $\pi$ - $\pi^*$  transition. It is preceded by a weaker, broad absorption band centered at 3.0 eV that is typical for a transition with some metal-to-ligand charge transfer (MLCT) character. For **2**, the peak of the intra-ligand absorption cannot be detected since for energies above 4.5 eV (wavelength below 280 nm), strong absorption by the solvent precludes reliable measurements. The onset of the intra-ligand  $\pi$ - $\pi^*$  transition around 4.2 eV (300 nm) howev-

er is clearly visible. As for **3**, there is a weak broad absorption features at lower energies that, on the basis of its weak intensity and broadness, may have some MLCT contribution. Compared to **3**, the MLCT-like band in **2** is reduced to only about  $\frac{1}{4}$  of the intensity in **3**, and it is shifted significantly to the blue, with an onset around 3.0 eV (400 nm) and a centre around 3.5 eV.

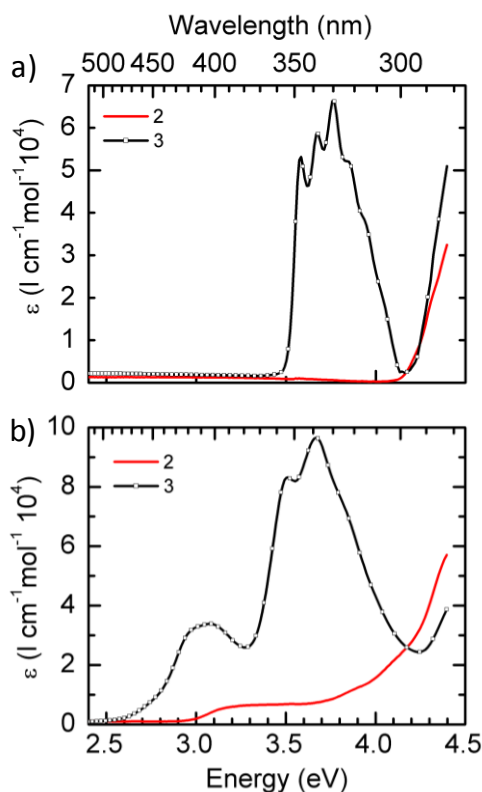
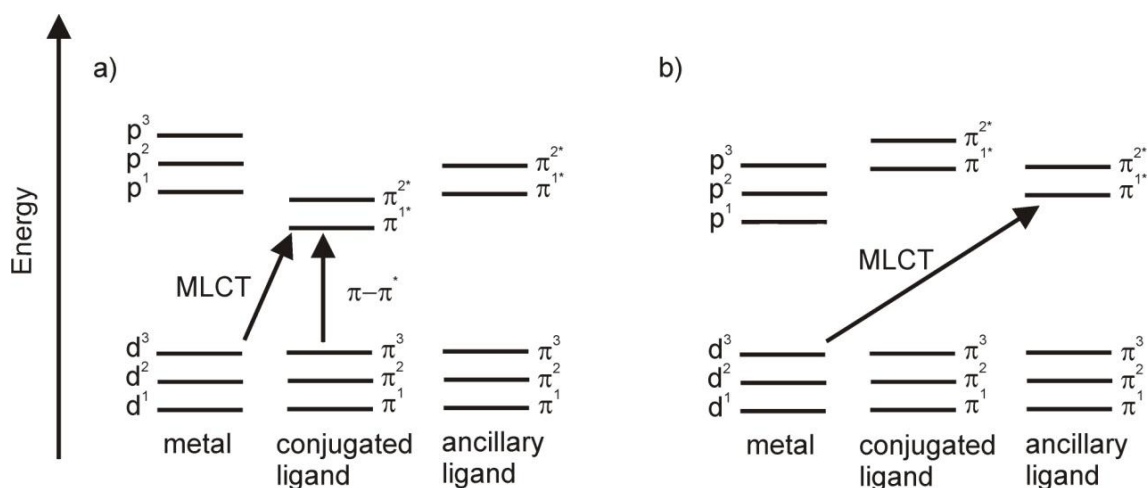


FIGURE 5: Absorption (a) of the conjugated cyclometalated ligands to complexes **2** and **3** and (b) of the complexes **2** and **3**, taken at  $10^{-5}$  mol/l in toluene solution.

This raises the question of what causes the lower oscillator strength in **2**, and whether this may account for the low 300 K phosphorescence intensity in **2**. The Ir(III)-complexes **2** and **3** are very similar. Their difference lies in the length of the conjugated system on the ligand. A longer conjugated system is usually associated with a higher oscillator strength in the associated  $\pi-\pi^*$  transition, since for short oligomers the transition dipole moment scales with the size of the molecule. A weaker oscillator strength associated with the shorter  $\pi$ -conjugated system in **2** may possibly account for the reduction in the intensity of the MLCT-like absorption band by a factor of 4, yet it cannot explain the large difference in of a factor of roughly 300 we observe in the room temperature phosphorescence intensities of **2** and **3**. We consider that the difference in oscillator strength caused by the shorter conjugated system alone cannot account for the significant reduction in phosphorescence intensity.

Since the change in ligand size alone cannot explain the low phosphorescence yield in **2**, we consider how the relationship between the molecular orbital energies in the conjugated ligand and the auxiliary ligand is affected by reducing the ligand size. In organometallic complexes, the emission is due to an excited state that may comprise contributions from a  $\pi$ - $\pi^*$  transition on the conjugated ligand, and contributions from a MLCT transition between the metal centre and the conjugated ligand. This is illustrated schematically in Fig. 6.



**FIGURE 6:** Schematic illustrating the relative positions of orbitals in the metal, the conjugated ligand and the auxiliary ligand for the case of a conjugated ligand (a) with low  $\pi$ - $\pi^*$  transition energy and (b) with high  $\pi$ - $\pi^*$  transition energy.

The relative weight of the  $\pi$ - $\pi^*$  and the MLCT contributions depends on the energetic positions of the orbitals involved. In the search for blue phosphorescent emitters, it is a reasonable approach to aim for shorter conjugated ligands with  $\pi$ - $\pi^*$  transitions at high energy. When this line of approach is pursued a situation may arise where the lowest unoccupied orbital (LUMO) is no longer provided by the conjugated cyclometalated ligand (as in Fig. 6a) but rather by the “ancillary” ligand (as shown in Fig. 6b). The direct involvement of orbitals in the ancillary ligand in the formation of the lowest excited triplet state has been reported previously in particular for green and blue emitting complexes.<sup>5-7</sup> In fact, it was demonstrated that this effect can give rise to dual emission,<sup>33, 34</sup> and it can be used to achieve color-tuning when chromophoric ancillary ligands are used.<sup>5-7</sup> Many of the commonly used ancillary ligands such as pic or acac, however, are not intended to participate in the emissive state that is supposed to result from the cyclometalated ligands. As they are not chosen with the aim to have high oscillator strength, transitions involving the ancillary ligand may result in poor absorption or emission intensities.

We have followed up this simple qualitative reasoning by more detailed DFT calculations. Fig. 7 shows a schematic of the frontier orbitals and adjacent orbitals for **2** and **3**, along with an excited state energy diagram. For charge-transfer type transitions, the DFT functionals used are known to return excited state energies that are lower than the experimental values, however, the relative ordering of the states and orbitals are reproduced correctly.<sup>35</sup>

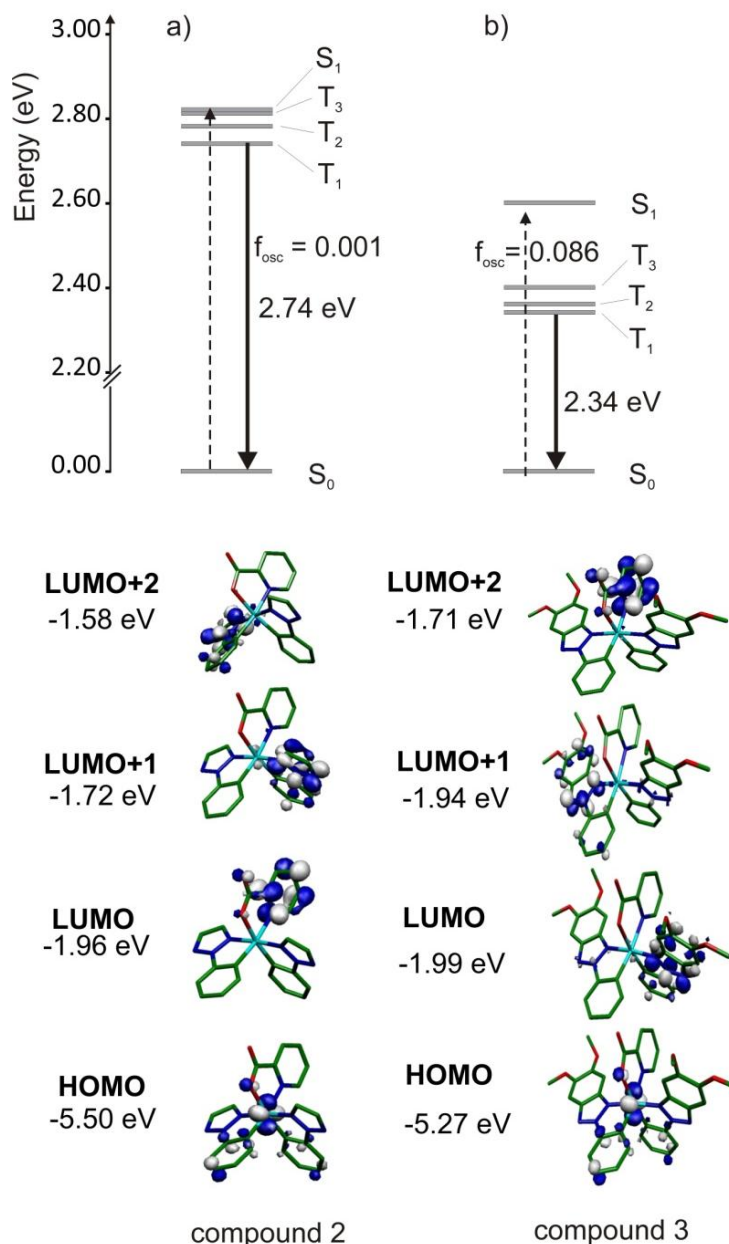


FIGURE 7: Excited state energies and frontier molecular orbitals (a) for **2** and (b) for **3**. The molecules are oriented with the ancillary ligand pointing upwards.

The contributions of transitions between molecular orbitals to the excited states are given in Table 1. For the Ir(III)-complex **3** we find the HOMO to be centered largely on the iridium atom. The LUMO and the orbital above, LUMO+1, are both localized on one of the



cyclometalated ligands, and the first unoccupied orbital localized on the ancillary ligand is the LUMO+2. In other words, the unoccupied orbitals of the cyclometalated ligand are just below the unoccupied orbital of the ancillary ligand. When considering which transitions contribute to the lowest excited singlet and states (Table 1), we find that the first singlet excited state,  $S_1$ , has a dominant contribution from the metal-centered HOMO to the LUMO on the cyclometalated ligand. It can thus be considered as an almost pure MLCT state. Concerning the lowest triplet excited state, our calculations yield three spin-triplet states  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$  that are closely spaced in energy around 2.35 eV. There are several transitions that contribute to these states, yet they involve transitions from largely metal-centered orbitals and orbitals localized on the cyclometalated ligands ligand.

Table 1: The relative contribution of the most dominant transitions between molecular orbitals to the resulting singlet and triplet states in compounds 2, 3, 4 and 5, along with the calculated vertical excited state energies at Q<sub>0</sub>. More details are given in the supplementary information.

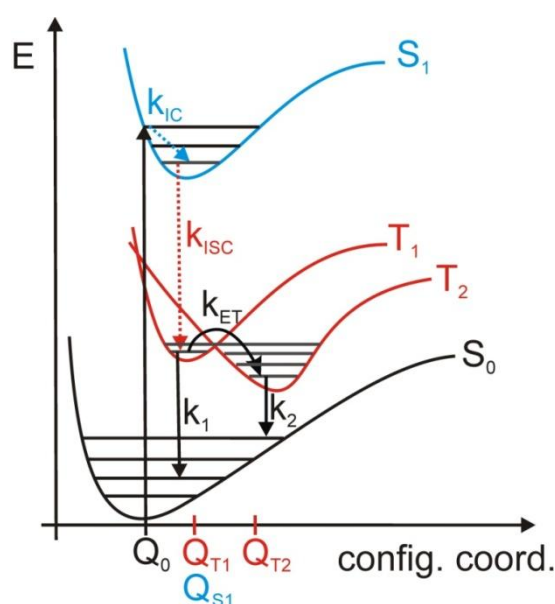
	Compound 2		Compound 3		Compound 4		Compound 5	
	Relative contribution	Energy (eV)	Relative contribution	Energy (eV)	Relative contribution	Energy (eV)	Relative contribution	Energy (eV)
S <sub>1</sub>	97% HOMO --> LUMO	2.82	93% HOMO --> LUMO	2.60	100% HOMO--> LUMO	3.13	100% HOMO--> LUMO	3.06
T <sub>3</sub>	80% HOMO --> LUMO+2	2.81	34% HOMO-3 --> LUMO	2.40	92% HOMO--> LUMO	2.97	42% HOMO-3--> LUMO	2.97
	10% HOMO-2 --> LUMO+2		28% HOMO --> LUMO		8% HOMO--> LUMO+1		23% HOMO-1--> LUMO	
T <sub>2</sub>	81% HOMO --> LUMO	2.78	38% HOMO-3 --> LUMO	2.36	66% HOMO--> LUMO+2	2.88	69% HOMO--> LUMO+2	2.88
	14% HOMO --> LUMO+1		22% HOMO --> LUMO+1		14% HOMO-1--> LUMO+2		15% HOMO-2--> LUMO+2	
T <sub>1</sub>	71% HOMO --> LUMO+1	2.74	44% HOMO --> LUMO	2.34	66% HOMO--> LUMO+1	2.84	56% HOMO--> LUMO+1	2.84
	13% HOMO --> LUMO		17% HOMO --> LUMO+1		9% HOMO--> LUMO		13% HOMO--> LUMO	

If we compare this to the ordering of molecular orbitals in the Ir(III)-complex **2**, where the conjugated system on the ligand is shorter, we find that the relative energetic position of the unoccupied orbitals on the conjugated ligand on the auxiliary ligand are reversed. The HOMO is still centered around the iridium atom. However the LUMO in **2** is localized on the ancillary ligand, while the unoccupied orbitals on each of the two cyclometalated ligands form the LUMO+1 and LUMO+2. The lowest singlet excited state  $S_1$  still involves mainly the HOMO to LUMO MLCT transition, yet the LUMO concerned is now situated on the ancillary picolinate ligand. The calculated oscillator strength associated with the  $S_1 \leftarrow S_0$  transition in **2** is  $f_{osc}=0.001$ . This is about 100 times lower than in case of compound **3** ( $f_{osc}=0.086$ ), where the LUMO involved was based on the conjugated cyclometalated ligand. Regarding the lowest triplet excited states, like for compound **3** we also find three closely spaced triplet states  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$  in compound **2**. While  $T_1$  and  $T_3$  involve mostly transitions from the iridium site to the cyclometalated ligands, with only minor contributions from the ancillary ligand,  $T_2$  is dominated by the HOMO to LUMO iridium to ancillary ligand transition.

Our DFT calculations yield the vertical transition energies from the singlet ground state. After the electronic excitation, the molecular geometry will rearrange and the energetic order of the closely spaced  $T_1$ ,  $T_2$  and  $T_3$  states may change. In fact, the low intensity of the room temperature phosphorescence in **2** can easily be accounted for if  $T_2$  is the state from which emission occurs at room temperature. In a simple perturbation theory picture, the spin-orbit coupling induced by the iridium serves to admix singlet state wave function to the nominally "pure" triplet state wave function. In a Fermi's Golden Rule expression the intensity of phosphorescence then arises from the transition between the admixed singlet excited state wave function and the singlet ground state. If the admixed singlet transition has a low oscillator strength, the associated phosphorescence consequently also has a low intensity. In the case of compound **2**, the HOMO to LUMO based  $S_1$  state has a oscillator strength that is 100 times lower than in compound **3**, due to the replacement of the conjugated cyclometalated ligand orbital by the ancillary ligand orbital as LUMO. A low intensity of the associated phosphorescence is therefore consistent with this picture.

At this point it may be worthwhile to take a step back and to evaluate the experimental and theoretical results obtained so far. From Fig. 2-4 we have learned that the emission of **2** and **3** may involve different excited states whose occupation seems to be controlled by some thermal activation energy. The solution measurements indicate that these different states are not excimer states. From Fig. 6 and the DFT calculations depicted in Fig. 7 we infer that in **2**, the LUMO is localized on the ancillary picolinate ligand and not on the conjugated cyclometalated ligand as in **3**. We have seen that this results in a low oscillator strength of  $S_1$  in **2**. A possible scenario that can be deduced from these pieces of information is summa-

rized in Fig. 8. Potential energy curves for the molecular ground state  $S_0$  and the excited singlet and triplet states  $S_1$ ,  $T_1$  and  $T_2$  are indicated in a qualitative fashion as a function of a generalized configuration coordinate  $Q$ . Vibrational levels are also indicated.  $T_3$  is not shown for clarity of display. The DFT calculations mentioned above are carried out after optimizing the ground state geometry for a molecular geometry with bond length and angles expressed by  $Q_0$  on the configuration coordinate. They return the energies for  $T_1(Q=Q_0)$ ,  $T_2(Q=Q_0)$  and  $S_1(Q=Q_0)$  listed in Table 1. When optical absorption takes place in the Ir(III)-complex, a vertical transition at  $Q_0$  occurs from the  $S_0$  potential energy curve to the  $S_1$  potential energy curve as indicated by the arrow. This is followed by rapid geometric relaxation to  $Q_{S1}$  by internal conversion within the  $S_1$  vibrational levels. After intersystem crossing to the triplet manifold, internal conversion will proceed to the minimum of the  $T_1$  triplet state potential energy curve. So far we have pertained to the classical description of triplet state population by optical absorption. In order to account for our experimental observations, we now suggest that the minimum for the  $T_2$  potential energy curve be at lower energy than for the  $T_1$  curve, yet that it may also require a larger overall geometry change of the complex. This is schematically illustrated in Fig. 8. To enable the crossing from the  $T_1$  potential energy curve to the  $T_2$  potential energy curve, some activation energy is required.



**FIGURE 8:** Schematic illustrating qualitatively the potential energy curves for the singlet ground state  $S_0$ , the triplet excited states  $T_1$ ,  $T_2$  and the singlet excited state  $S_1$  as a function of a general configuration coordinate  $Q$  for compound 2. Rates for internal conversion,  $k_{ic}$ , for intersystem crossing,  $k_{isc}$ , for energy transfer from  $T_1$  to  $T_2$ ,  $k_{ET}$ , and for radiative decay from  $T_1$  and  $T_2$  ( $k_1$ ,  $k_2$ , respectively) are also indicated by arrows. Rates for non-radiative decay from and for back transfer are omitted for clarity of display.

This picture can account for the difference in spectral shape and intensity of the phosphorescence that we observe when raising the temperature in compound **2** (Figs. 2 - 4). At 10 K, there is no activation energy available to enable a crossing from the  $T_1$  to the  $T_2$  curve. Phosphorescence with a radiative rate  $k_1$  thus takes place from  $T_1(Q=Q_{T1})$ , with a 0-0 energy at 2.7 eV.  $k_1$  is reasonably high since transitions between  $S_0$  and  $T_1$  involve largely the LUMO on the conjugated cyclometalated ligand (Table 1). When the temperature is increased to values exceeding 100 K, crossing into the  $T_2$  curve takes place and is followed by emission from the  $T_2$  minimum at  $Q=Q_{T2}$  with a radiative rate  $k_2$ . Since the  $S_0$ - $T_1$  transitions entail mainly the picolinate LUMO,  $k_2$  is low and the associated phosphorescence is weak. In addition to the thermally activated forward transfer  $k_{ET}$  from  $T_1$  to  $T_2$ , there may be some thermally activated back transfer from  $T_2$  to  $T_1$ , albeit with a higher activation energy. The reappearance of some weak emission around 2.7 eV at 300 K in the film suggests that at this temperature, some back transfer to  $T_1$  and subsequent decay with  $k_1$  takes place.

The same argumentation can be employed to explain the changes that take place in the spectral shape of compound **3** as the temperature is raised from 10 K to 300 K (Fig. 4). At 10 K, emission takes place from  $T_1(Q=Q_{T1})$  at 2.4 eV. When the temperature reaches 100 K, there is sufficient activation energy for a conformational change and emission results from  $T_2(Q=Q_{T2})$ . Upon further heating to 200 K and 300 K, some back transfer to  $T_1$  seems to occur as can be inferred from reappearance of the 2.4 eV peak. Since transitions between  $S_0$  and the lowest triplet states in **3** all involve LUMOs on the conjugated ligand, their transition rates do not differ substantially, and there is no dramatic change in phosphorescence intensity with temperature.

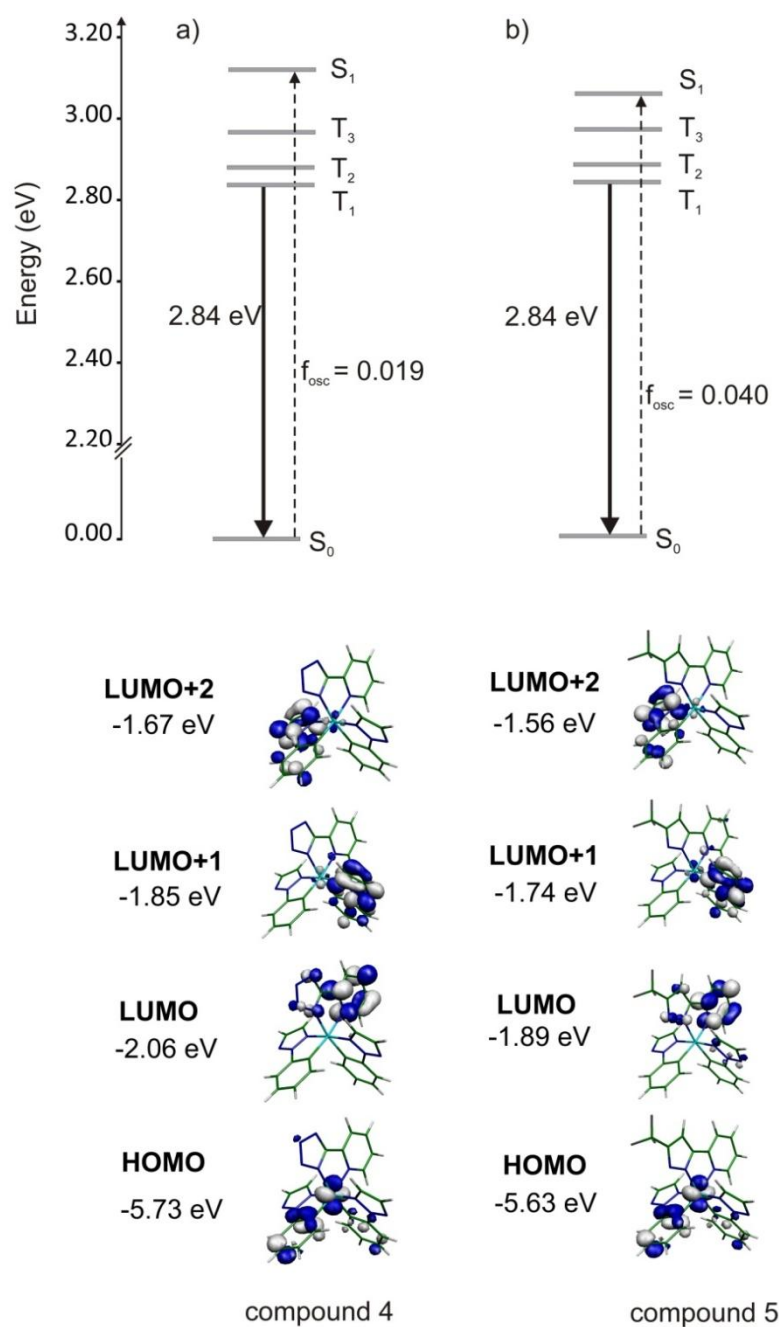
When inspecting Fig. 4 closely, one notices that the relative intensity between the peaks at 2.25 eV and 2.1 eV in **3** (2.5 eV and 2.3 eV in **2**) also changes as a function of temperature. With increasing temperature, the intensity of the higher energy peak first reduces, and then reappears. It appears that a further crossing from  $T_2$  into a third triplet state such as  $T_3$  may take place in the same fashion as already outlined in detail for  $T_1$  and  $T_2$ .

To summarize, we have found that in the Ir(III)-complexes **2** and **3**, the lowest triplet excited states are closely spaced. When the conjugated ligand has a low  $\pi$ - $\pi^*$  gap as for **3**, the lowest triplet states all involve transitions between the metal centre and the conjugated cyclometalated ligand LUMO, and phosphorescence is strong. In contrast, when the  $\pi$ - $\pi^*$  energy in the conjugated ligand is high as for **2**, the picolinate ancillary ligand orbitals becomes the LUMO. The triplet state occupied at room temperature is based on the metal-HOMO to picolinate-LUMO transition. It has a low radiative decay rate that cannot compete efficiently with the high non-radiative decay rates that prevail in triplets at that energy due to internal conversion,<sup>36,37</sup> and so phosphorescence is inefficient.

### III.II Elimination of the non-radiative decay pathway

Having identified the picolinate ancillary ligand as the site leading to non-radiative decay, there are two possible approaches to overcome this problem. One route consists in choosing an alternative, more suited ancillary ligand, the other is to omit the ancillary ligand all together and to consider the homoleptic complex. We have pursued both approaches. Complexes with ancillary ligands such as **4** and **5** are desirable as they allow for facile synthesis, while in a homoleptic complex like **6** there is, by definition, no ancillary ligand to interfere with efficient emission from the cyclometalating ligand. As we shall demonstrate, for **6**, excimeric interactions seem then to become the factor limiting phosphorescence efficiency. This can be overcome by choosing a homoleptic compound with bulky side groups as realized in compound **7**.

The synthetic strategy to obtain the complexes is detailed in the experimental section. The synthetic approach to compounds **4** and **5** requires to decide on a suitable auxiliary ligand. As it is very time-consuming to calculate energy levels for a large number of Ir(III)-complexes that only differ in the ancillary ligand, we first calculated the HOMO and LUMO levels of 40 possible ligands in their negatively charged and neutral state as well as the ligand triplet energies. This allows for a first screening. As criterion we consider that suitable auxiliary ligands should ideally have a high LUMO and high triplet energy compared to the picolinate ligand. On this basis, a subset of five auxiliary ligands were chosen for detailed calculations as Ir(III)-complex, and two of them were identified for synthesis. The energy levels and the molecular orbitals for these Ir(III)-complexes **4** and **5** are shown in Fig. 9. The energies and composition of the lowest excited states are summarized in Table 1. For both compounds, the lowest two excited triplet states are dominated by transitions to the phenyl-triazole-ligands. Transitions to the ancillary ligand are only involved in the third highest triplet state, that is calculated to be 130 meV above the  $T_1$  state. While we do not know the energies in the triplet states after geometric relaxation, this larger energetic separation could be sufficient to prevent  $T_3$  becoming the lowest excited state. For comparison, in **2**, the (non-relaxed)  $T_2$  state involving the auxiliary ligand is only 40 meV above  $T_1$ . To experimentally test whether the ancillary ligand no longer presents a path to radiationless decay, we measured the phosphorescence spectra as a function of temperature.

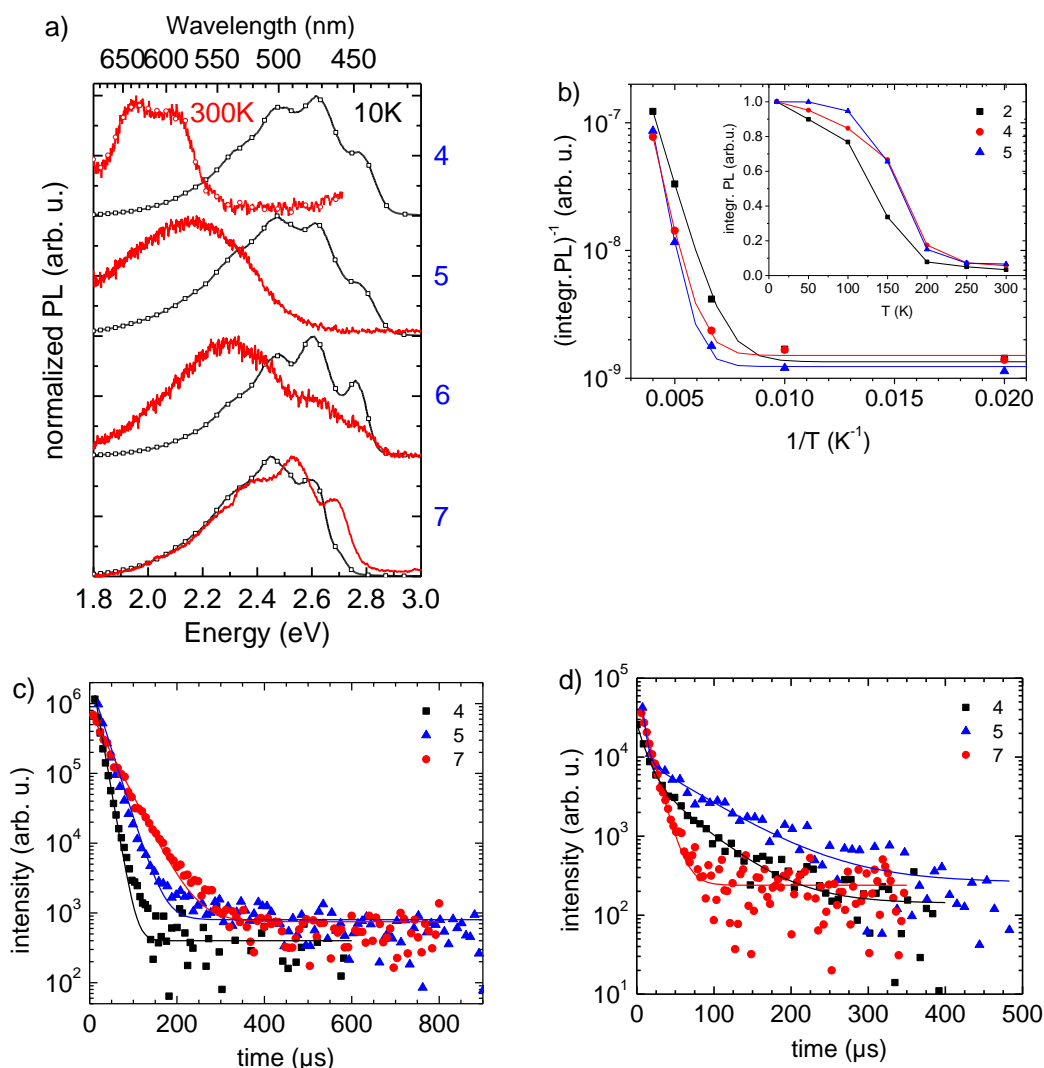


**FIGURE 9:** Excited state energies and frontier molecular orbitals (a) for **4** and (b) for **5**. The molecules are oriented with the ancillary ligand pointing upwards.

The 10 K and 300K thin film emission spectra of **4** and **5** are compared to those of the homoleptic compounds **6** and **7** in Fig. 10. The wavelength of the 0-0 emission at 10K is listed in Table 2. It is satisfying to see that, at 10K, the vibrational peaks of **2** (see also Fig 2), **4**, **5** and **6** coincide, and that for **7**, they are merely shifted to the red by 60 meV (27 nm) due to the slightly enhanced conjugation caused by the additional substituent. Spectra with the same vibrational structure at essentially the same energy for compounds **2**, **4**, **5** and **6** thus



indicate that in these compounds the emission occurs from the same  $T_1$  state involving the triazole ligand.



**FIGURE 10:** (a) Thin film emission spectra of 2 wt% complex in a polystyrene matrix of compounds **4**, **5**, **6** and **7** at 10 K and at 300 K. (b) Integrated phosphorescence intensity of 2 wt% of complex **2**, **4** and **5** in a polystyrene matrix at various temperatures plotted logarithmically versus inverse temperature. The inset shows the same data on a linear scale versus temperature. (c) Decay curves and fits as described in the text for compound **4**, **5** and **7** at 10 K and (d) the same at room temperature.

In contrast, at 300 K, the compounds with the auxiliary ligands, **4** and **5**, show a red emission band instead of the desired blue phosphorescence, and for the homoleptic compound **6** a strong broad red feature superimposes on the blue emission. The thin film room temperature phosphorescence quantum yields of **4**, **5** and **6** are below our detection limit (Table 2). The 10 K blue structured emission is only preserved for compound **7** which has the sterically demanding substituent. The slight blue shift (8 meV) from 10 K to 300 K indicates the common spectral diffusion in thermal equilibrium.<sup>38, 39</sup> It appears that for **7**, at last, room temperature emission from the triplet state based on the conjugated triazole-ligand is finally

achieved, and any significant loss mechanisms are overcome. This is further confirmed by measurements of the thin film phosphorescence quantum yield (Table 2) and lifetime (Fig. 10), both at room temperature. The phosphorescence decays at 10 K and at 300 K are monoexponential, indicating that the decay takes place from a single emitting species. The decay times are about 90  $\mu$ s and 1.7  $\mu$ s, respectively, and the room temperature quantum yield is 6 %. For comparison, in Flrpic (**1**), the triplet decay times and the phosphorescence quantum yield, measured under the same experimental conditions as for **7**, are 45  $\mu$ s at 10 K, 0.8  $\mu$ s at 300 K and 27 %. Thus, the values obtained for compound **7** are of a comparable magnitude. The reduction in lifetime from 10 K to 300 K is commonly observed and usually indicates temperature-activated triplet diffusion to quenching sites.<sup>40-43</sup>

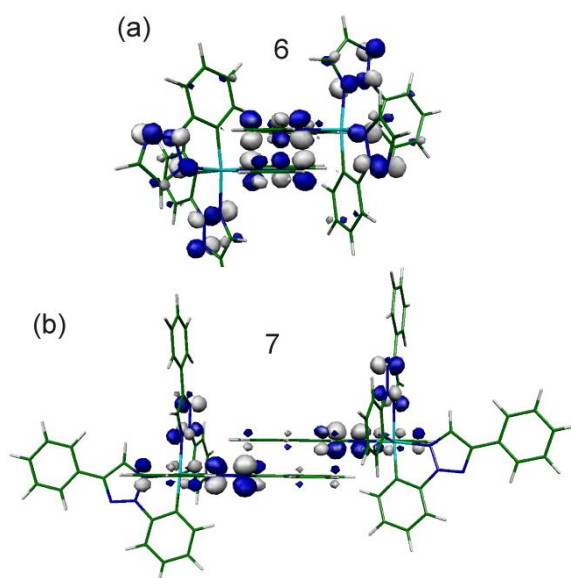
**Table 2: Spectroscopic data for the 2wt% complex in a polystyrene matrix: 0-0 emission energies, thin film quantum yields and phosphorescence lifetimes.**

	0-0 peak in eV at 10 K	0-0 peak in nm at 10 K	QY at 300 K ( $\pm 10$ %)	$\tau$ at 300 K in $\mu$ s	$\tau$ at 10 K in $\mu$ s
1	2,60	477	29	0,8	45
2	2,74	453	<1		
3	2,35	528	14		
4	2,77	448	<1	7 and 57	12
5	2,76	449	<1	3 and 71	22
6	2,77	448	<1		
7	2,70	459	6	1,7	90

We now consider which mechanism prevents efficient room temperature emission in the other compounds. Compounds **4** and **5** show a red emission at room temperature, and their photoluminescence decay traces change from monoexponential decays with short lifetimes of 12 and 22  $\mu$ s to decays that can be fitted as biexponential with strong short lifetime components of about 7 and 3  $\mu$ s and weak longer lifetime components in the range of 60 and 70  $\mu$ s (Fig. 10). The vibrational structure evident in **4** with peaks at about 2.10 eV and 1.95 eV precludes an excimer origin and is reminiscent of the structure found in **2**. For compounds **2**, **4** and **5**, the DFT calculations have shown that, in all three cases, the LUMO is localized on the ancillary ligand, and it is involved in the transitions that form higher-lying triplet states where “higher-lying” refers to the energetic position at the  $S_0$  equilibrium geometry  $Q_0$ . For compound **2** with the picolinate ancillary ligand, this LUMO contributes significantly to  $T_2$ , which is separated from  $T_1$  by only 40 meV (at  $Q_0$ ), while for **4** and **5**, this LUMO only contributes to  $T_3$ , which is separated from  $T_1$  by the larger energy difference of 130 meV, re-

spectively (see Table 1). Fig. 10 (b) further compares how the phosphorescence intensity changes as function of temperature for the compounds with ancillary ligands, **2**, **4** and **5**. The data is shown as Arrhenius plot and, in the inset, on a linear scale. From 100K onwards, the decay of the phosphorescence is temperature activated with activation energies of 125 meV (for **2**), 163 meV (for **4**) and 190 meV (for **5**). This trend is consistent with the larger energetic separation between  $T_1$  and the triplet involving the ancillary ligand in **4** and **5**. It therefore seems that by changing the ancillary ligand, the activation energy to reach the inefficiently emitting triplet state has become higher, yet it can still be accessed at room temperature.

A way to certainly exclude an involvement of the ancillary ligand is to prepare a homoleptic compound as in **6**. Nevertheless, **6** show an additional broad emission at room temperature that accompanies the inefficient emission. This broad emission disappears and efficient emission is restored when the chemical structure of **6** is modified by a bulky substituent. This points to an intermolecular interaction leading to an excimer state as a source for the inefficient emission in compound **6**. To explore whether this is sterically possible we have considered possible arrangements of pairs of the Ir(III)-complexes **6** and **7**. Fig. 11 shows a possible pair arrangement for complex **6** and **7** with the LUMO indicated.



**FIGURE 11:** (a) Possible stacking of the two Ir(III)-complexes **6** due to intermolecular interactions. The orbitals shown are the LUMOs obtained for the individual molecules on the basis of DFT calculations. (b) The same for the Ir(III)-complexes **7**.

It is evident that a resonance interaction between two adjacent Ir(III)-complexes **6** can, in principle, take place, while the additional bulky phenyl ring substitution in **7** renders this impossible. From this data an excimer seems a likely origin for the loss of efficiency in **6**. Homoleptic compounds have been reported to be subject to thermally activated intra-

---

molecular energy transfer to poorly emissive states (*vide infra*). While we cannot rule out this process without any detailed DFT calculations, we consider that such a mechanism would still be active when the phenyl side group is attached, and so we take the restoration of efficient emission when changing **6** to **7** as indication for an excimer emission.

## IV. Concluding discussion

The design and synthesis of phosphorescent dopants with efficient solid state emission in the blue spectral range is currently an area of ongoing scientific activity. Available compounds include heteroleptic Ir(III)-complexes based on cyclometalating substituted phenylpyridine, triazole or pyrazole ligands.<sup>3-5, 10-13, 44</sup> It has been observed that with increasing blue-shift states become accessible from which non-radiative decay can take place efficiently.<sup>4</sup> Here we have investigated which mechanism quenches efficient emission with increasing blue-shift in an heteroleptic Ir(III)-complex based on 2-Phenyl-2H-[1,2,3]triazole cyclometalated ligands.

We have shown that thermally activated energy transfer takes place from a MLCT-based triplet excited state involving the highly emissive cyclometalated ligand to a MLCT-based triplet involving the ancillary ligand, which has poor oscillator strength. We conjecture that this energy transfer is accompanied by a change in molecular geometry. By changing the ancillary ligand, the activation energy is raised from 125 meV to 190 meV (i.e. from 2.9 kcal/mol to 4.4 kcal/mol), yet the poorly emissive state is still populated at room temperature. This pathway can be avoided by preparing the analogous homoleptic compound, provided that care is taken to prevent the formation of excimer states.

By this systematic approach, we could replace compound **2** that showed no room temperature emission with compound **7** that exhibits a thin film room temperature quantum yield of 6% with a 0-0 phosphorescence peak at 2.7 eV (459nm), which is blue shifted by 18 nm compared to Flrpic (**1**). We point out that both compounds, **2** and **6**, emit efficiently from the same state at 10K, and that the identification and elimination of the non-radiative decay pathway is therefore key to enabling efficient blue room temperature emission.

The involvement of the ancillary ligand in the luminescent transitions has been identified by several researchers, and dual emission has been attributed to unequilibrated excited states that are separated by an energy barrier associated with molecular distortions. However, this was mostly seen as a means for modifying the emission color when chromophoric ligands are used.<sup>5, 7, 33, 34, 45-47</sup> The potential of non-chromophoric, poorly emissive ancillary ligands to quench phosphorescence efficiency by intra-molecular energy transfer has not been addressed so far, though the role of deactivation via the ancillary ligand has been discussed.<sup>48</sup> In the light of our results, the consideration of the contributions from ancillary ligand orbitals to the higher lying triplet states might merit further studies, in particular for blue emitting compounds where energetic levels of cyclometalated and ancillary ligands are close. For homoleptic compounds, intra-molecular energy transfer, for example from MLCT states to LLCT states, is well known as a possible pathway to inefficient decay and has also been reported to result in dual emission.<sup>49</sup> A number of researchers have pointed out that

thermal population of higher lying nonemissive states is in particular critical for blue emitters.<sup>4, 44, 50</sup> In this work we have demonstrated that this not only applies to homoleptic compounds, but also in particular to the heteroleptic complexes based on 2-Phenyl-2H-[1,2,3]triazole cyclometalating ligands. We have shown an approach to avoid this non-radiative deactivation pathway, leading to efficient true-blue room temperature emission.

**Acknowledgements:**

The GRK1640 from the DFG is acknowledged for funding. We thank Stephan Kümmel for helpful discussions.

## References

1. Y. Chi and P. T. Chou, *Chemical Society Reviews*, 2010, **39**, 638-655.
2. S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. Abdel-Razzaq, R. Kwong, I. Tsyba, M. Bortz, B. Mui, R. Bau and M. E. Thompson, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 1704-1711.
3. P. T. Chou and Y. Chi, *Chemistry-a European Journal*, 2007, **13**, 380-395.
4. T. Sajoto, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M. E. Thompson, R. J. Holmes and S. R. Forrest, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 7992-8003.
5. C. J. Chang, C. H. Yang, K. Chen, Y. Chi, C. F. Shu, M. L. Ho, Y. S. Yeh and P. T. Chou, *Dalton Trans.*, 2007, 1881-1890.
6. I. Avilov, P. Minoofar, J. Cornil and L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8247-8258.
7. T. H. Kwon, H. S. Cho, M. K. Kim, J. W. Kim, J. J. Kim, K. H. Lee, S. J. Park, I. S. Shin, H. Kim, D. M. Shin, Y. K. Chung and J. I. Hong, *Organometallics*, 2005, **24**, 1578-1585.
8. C. S. K. Mak, A. Hayer, S. I. Pascu, S. E. Watkins, A. B. Holmes, A. Kohler and R. H. Friend, *Chem. Comm.*, 2005, 4708-4710.
9. S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu and C. H. Chen, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 285-+.
10. P. Coppo, E. A. Plummer and L. De Cola, *Chem. Comm.*, 2004, 1774-1775.
11. E. Orselli, R. Q. Albuquerque, P. M. Fransen, R. Frohlich, H. M. Janssen and L. De Cola, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 4579-4590.
12. E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Frohlich, R. Frtshlich, L. De Cola, A. van Dijken, M. Buchel and H. Borner, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 11082-11093.
13. B. Beyer, C. Ulbricht, D. Escudero, C. Friebe, A. Winter, L. Gonzalez and U. S. Schubert, *Organometallics*, 2009, **28**, 5478-5488.
14. D. Tomkute-Luksiene, T. Malinauskas, A. StaniSauskaite, V. Getautis, K. Kazlauskas, P. Vitta, A. Zukauskas and S. Jursenas, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 2008, **198**, 106-110.
15. WOPat., 000544, Example 4, 2006.
16. WOPat., 000544, Example 5, 2006.
17. WOPat., 000544, Example 9, 2006.
18. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
19. C. T. Lee, W. T. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
20. T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, New York, 1976.
21. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299-310.
22. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270-283.
23. Ditchfie.R, W. J. Hehre and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1971, **54**, 724-&.



24. W. J. Hehre, Ditchfie.R and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 2257-&.
25. Harihara.Pc and J. A. Pople, *Theoretica Chimica Acta*, 1973, **28**, 213-222.
26. Harihara.Pc and J. A. Pople, *Molecular Physics*, 1974, **27**, 209-214.
27. M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.*, 1980, **76**, 163-168.
28. M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1982, **77**, 3654-3665.
29. R. C. Binning and L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry*, 1990, **11**, 1206-1216.
30. J. P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss and L. Radom, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 5016-5021.
31. V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner and T. L. Windus, *J. Chem. Phys.*, 1998, **109**, 1223-1229.
32. V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern and L. A. Curtiss, *Journal of Computational Chemistry*, 2001, **22**, 976-984.
33. A. P. Wilde, K. A. King and R. J. Watts, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 629-634.
34. K. A. King and R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 1589-1590.
35. S. Stagni, S. Colella, A. Palazzi, G. Valenti, S. Zacchini, F. Paolucci, M. Marcaccio, R. Q. Albuquerque and L. De Cola, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 10509-10521.
36. J. S. Wilson, N. Chawdhury, M. R. A. Al-Mandhary, M. Younus, M. S. Khan, P. R. Raithby, A. Kohler and R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9412-9417.
37. E. M. Kober, J. V. Caspar, R. S. Lumpkin and T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.*, 1986, **90**, 3722-3734.
38. S. T. Hoffmann, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohriegl, H. Bässler and A. Köhler, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**.
39. S. C. J. Meskers, J. Hubner, M. Oestreich and H. Bassler, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, **339**, 223-228.
40. L. Sudha Devi, M. K. Al-Suti, C. Dosche, M. S. Khan, R. H. Friend and A. Köhler, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 045210.
41. I. I. Fishchuk, A. Kadashchuk, L. Sudha Devi, P. Heremans, H. Bässler and A. Köhler, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 045211.
42. S. T. Hoffmann, J.-M. Koenen, M. Forster, U. Scherf, E. Scheler, P. Strohriegl, H. Bässler and A. Köhler, *Phys. Rev. B*, 2010, **81**.
43. S. T. Hoffmann, A. Kohler, J. M. Koenen, U. Scherf, I. Bauer, P. Strohriegl and H. Bassler, *J. Phys. Chem. B.*, 2011, **115**, 8417-8423.

44. Y. Chi, K. Chen, C. H. Yang, C. S. Liu, C. H. Chang, C. C. Chen, C. C. Wu, M. W. Chung, Y. M. Cheng, G. H. Lee and P. T. Chou, *Chemistry-a European Journal*, 2010, **16**, 4315-4327.
45. P. J. Hay, *J. Phys. Chem. A.*, 2002, **106**, 1634-1641.
46. I. C. Chen, S. H. Wu, J. W. Ling, S. H. Lai, M. J. Huang and C. H. Cheng, *J. Phys. Chem. A.*, 2010, **114**, 10339-10344.
47. Y. You, J. Seo, S. H. Kim, K. S. Kim, T. K. Ahn, D. Kim and S. Y. Park, *Inorg. Chem.*, 2008, **47**, 1476-1487.
48. A. F. Rausch, M. E. Thompson and H. Yersin, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 5927-5932.
49. Y. S. Yeh, Y. M. Cheng, P. T. Chou, G. H. Lee, C. H. Yang, Y. Chi, C. F. Shu and C. H. Wang, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 2294-2297.
50. S. C. Lo, C. P. Shipley, R. N. Bera, R. E. Harding, A. R. Cowley, P. L. Burn and I. D. W. Samuel, *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 5119-5129.

## Supplementary information for

### On the role of ancillary ligands in controlling the efficiency of blue phosphorescent dopants

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Rodrigo Q. Albuquerque<sup>1</sup>, Heinz Wolleb<sup>2</sup>, Peter Murer<sup>2</sup>, Roger Pretot<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Experimental Physics II and Bayreuth Institute for Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, Bayreuth 95440, Germany.*

<sup>2</sup>*BASF Schweiz AG, Mattenstrasse 22, CH-4058 Basel, Switzerland*

*Correspondence should be addressed to Anna Köhler*

*\*e-mail: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de)*

Below is listed

- an extended version of the Table 1 in the manuscript, including a larger number of transitions.
- the molecular orbitals involved in the transitions for compounds **2,3, 4** and **5**

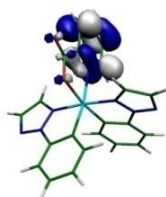
Table 1:

Vertical transitions at Q<sub>0</sub> contributing to the singlet and triplet states in compounds 2, 3, 4 and 5, along with the calculated excited state energies.

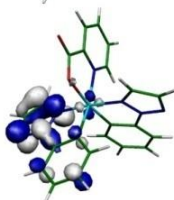
	Compound 2	Compound 3	Compound 4	Compound 5
	Orbital transitions	Orbital transitions	Orbital transitions	Orbital transitions
	Energy (eV)	Energy (eV)	Energy (eV)	Energy (eV)
S <sub>1</sub>	97 % HOMO --> LUMO	93 % HOMO --> LUMO	100 % HOMO --> LUMO	100 % HOMO--> LUMO
T <sub>3</sub>	80 % HOMO --> LUMO+2	34 % HOMO-3 --> LUMO	92 % HOMO--> LUMO	42 % HOMO-3--> LUMO
	10 % HOMO-2 --> LUMO+2	28 % HOMO --> LUMO	8 % HOMO--> LUMO+1	23 % HOMO-1--> LUMO
	4 % HOMO-2 --> LUMO+1	24 % HOMO-1 --> LUMO+1		12 % HOMO-2--> LUMO
	4 % HOMO-3 --> LUMO+1	6 % HOMO-6 --> LUMO+1		7 % HOMO-3--> LUMO+3
				4 % HOMO--> LUMO
T <sub>2</sub>	81 % HOMO --> LUMO	38 % HOMO-3 --> LUMO	66 % HOMO--> LUMO+2	69 % HOMO--> LUMO+2
	14 % HOMO --> LUMO+1	22 % HOMO --> LUMO+1	14 % HOMO-1--> LUMO+2	15 % HOMO-2--> LUMO+2
		9 % HOMO-3 --> LUMO+1	7 % HOMO--> LUMO+1	8 % HOMO--> LUMO+1
		8 % HOMO-1 --> LUMO+1	4 % HOMO-3--> LUMO+2	4 % HOMO-2--> LUMO+1
		6 % HOMO-1 --> LUMO	3 % HOMO-1--> LUMO+1	4 % HOMO-4--> LUMO+2
T <sub>1</sub>	71 % HOMO --> LUMO+1	44 % HOMO --> LUMO	66 % HOMO--> LUMO+1	56 % HOMO--> LUMO+1
	13 % HOMO --> LUMO	17 % HOMO --> LUMO+1	9 % HOMO--> LUMO	13 % HOMO--> LUMO
	4 % HOMO-2 --> LUMO+3	11 % HOMO-1 --> LUMO+1	8 % HOMO-2--> LUMO+1	9 % HOMO-2--> LUMO+1
	4 % HOMO --> LUMO+3	10 % HOMO-3 --> LUMO	5 % HOMO-1--> LUMO+1	8 % HOMO--> LUMO+1
		9 % HOMO-2 --> LUMO+1	5 % HOMO-3--> LUMO+1	5 % HOMO-4--> LUMO+1
				4 % HOMO--> LUMO+2

## compound 2

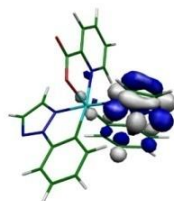
**LUMO+3**  
-1.38 eV



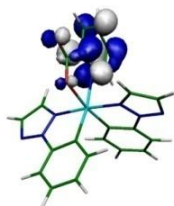
**LUMO+2**  
-1.58 eV



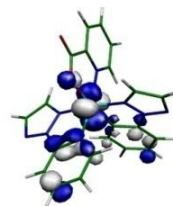
**LUMO+1**  
-1.72 eV



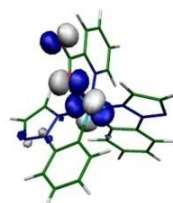
**LUMO**  
-1.96 eV



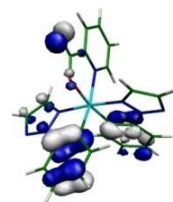
**HOMO**  
-5.50 eV



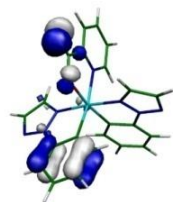
**HOMO-1**  
-6.05 eV



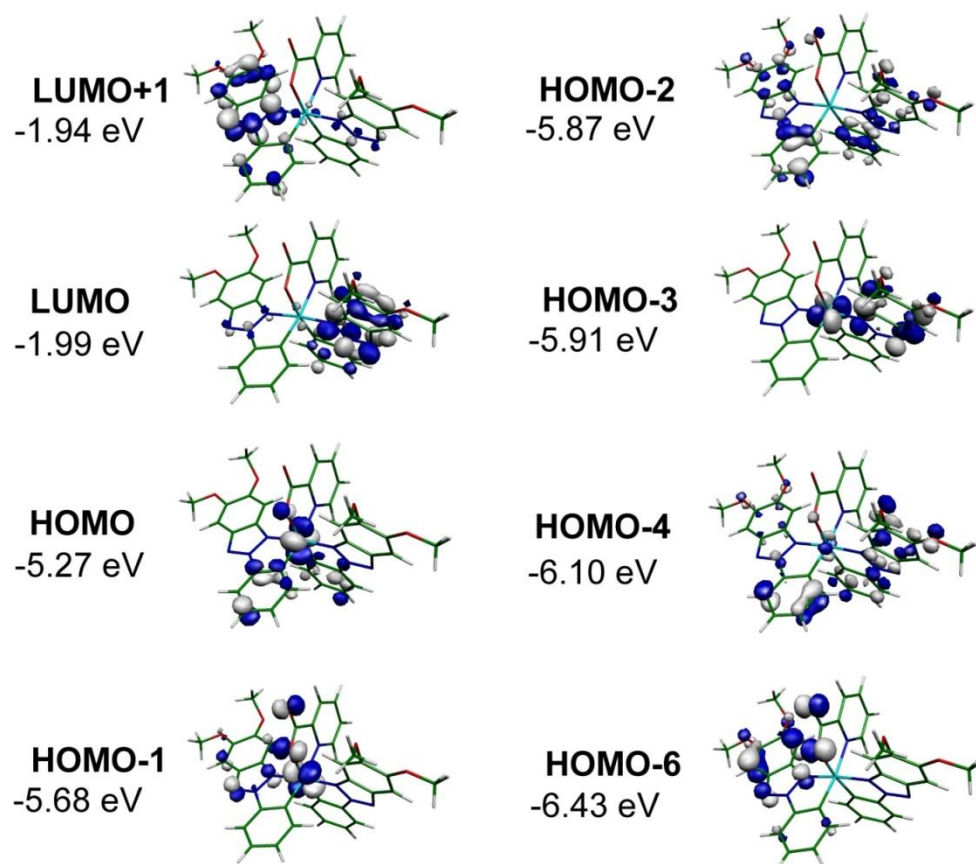
**HOMO-2**  
-6.26 eV



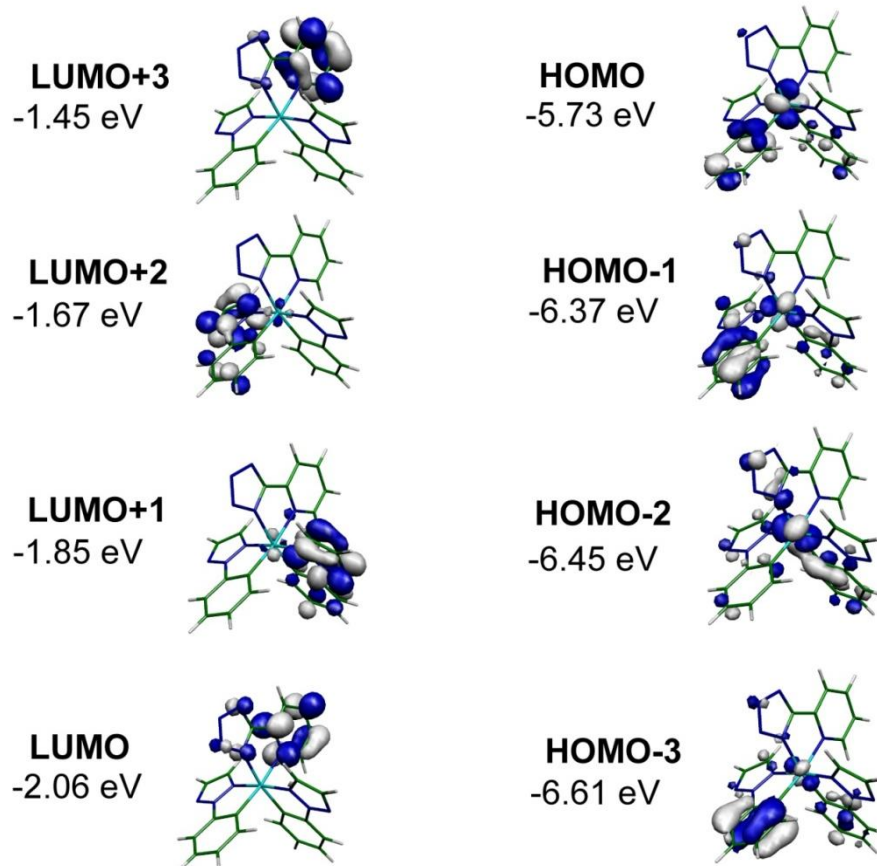
**HOMO-3**  
-6.45 eV



## compound 3

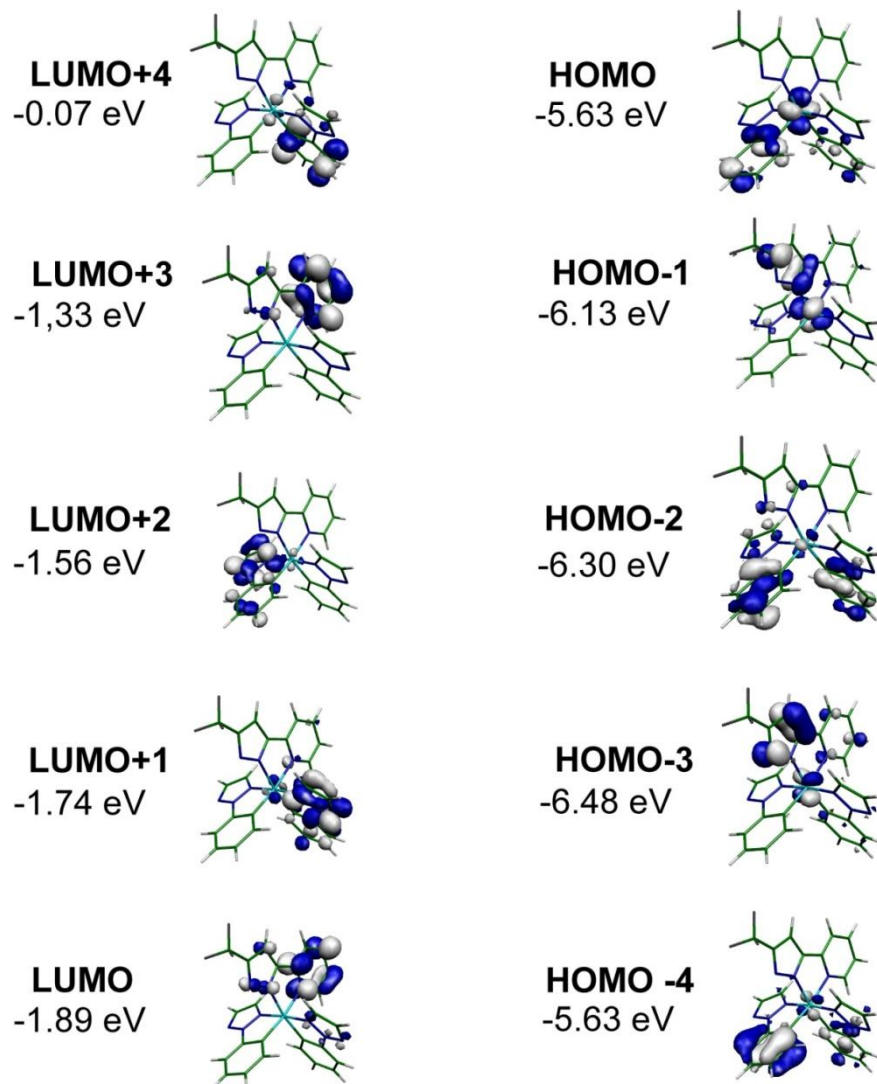


## compound 4





## compound 5



## 8.7 Teilarbeit F (CBP-Derivate; Spektroskopischer Teil)

Hoffmann, S. T. Schrögel, P.; Rothmann, M.; Albuquerque, R. Q.; Strohriegl, P.; Köhler, A.

Triplett Excimer Emission in a Series of 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-2,2'-biphenyl Derivatives.

*J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, (414)



## Triplet Excimer Emission in a Series of 4,4'-Bis(*N*-carbazolyl)-2,2'-biphenyl Derivatives

S. T. Hoffmann,<sup>†</sup> P. Schrögel,<sup>‡</sup> M. Rothmann,<sup>‡</sup> R. Q. Albuquerque,<sup>†</sup> P. Strohriegel,<sup>‡</sup> and A. Köhler<sup>\*,†</sup>

*Experimentalphysik II and Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany*

*Received: August 6, 2010; Revised Manuscript Received: November 17, 2010*

Carbazole-based materials such as 4,4'-bis(*N*-carbazolyl)-2,2'-biphenyl (CBP) and its derivatives are frequently used as matrix materials for phosphorescent emitters in organic light emitting diodes (OLED)s. An essential requirement for such matrix materials is a high energy of their first triplet excited state. Here we present a detailed spectroscopic investigation supported by density functional theory (DFT) calculations on two series of CBP derivatives, where CH<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub> substituents on the 2- and 2'-position of the biphenyl introduce strong torsion into the molecular structure. We find that the resulting poor coupling between the two halves of the molecules leads to an electronic structure similar to that of *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole, with a high triplet-state energy of 2.95 eV. However, we also observe a triplet excimer emission centered at about 2.5–2.6 eV in all compounds. We associate this triplet excimer with a sandwich geometry of neighboring carbazole moieties. For compounds with the more polar CF<sub>3</sub> substituents, the lifetime of the intermolecular triplet excited state extends into the millisecond range for neat films at room temperature. We attribute this to an increased charge-transfer character of the intermolecular excited state for the more polar substituents.

### Introduction

While organic semiconductor materials are of current interest for a range of applications such as solar cells, displays, sensing, or radio frequency identification tags (RFIDs),<sup>1</sup> they offer particularly promising opportunities for solid-state lighting since they allow for the engineering of efficient white organic light emitting devices (WOLEDs).<sup>2,3</sup> One approach to WOLEDs consists in the use of red, green, and blue emissive dopants that are incorporated into carefully designed multilayer structures or suitably attached as side groups to a polymer backbone.<sup>2–4</sup> As an alternative method, the incorporation of a single emitter with efficient broad excimer emission has been demonstrated successfully.<sup>5</sup> In either case, the emitters used in WOLEDs require host materials that need to fulfill several constraints. To allow for efficient charge injection from both electrodes, the energy separating the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) should be not too high. At the same time, the energy of the first triplet excited state needs to be high enough so that phosphorescence from blue or green emitters is not quenched by energy transfer to the host.

Host materials that are considered suitable and that are therefore used frequently for WOLED applications are often based on carbazole structures,<sup>5–9</sup> such as CBP (CBP = 4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl) or poly(vinylcarbazole)-like polymers.<sup>10–15</sup> Approaches to obtain high triplet energies include reducing the size of the conjugated system, e.g., by replacing the biphenyl bridging between the two carbazoles with a single phenyl as in mCP (mCP = 3,5-bis(9-carbazolyl)benzene),<sup>16</sup> or by introducing torsion between the two biphenyls as in 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (CDBP).<sup>7</sup> This substitution leads to good results with respect to emission and efficiency. We have recently reported the synthesis of a set of CBP derivatives with triplet excited state energies of about 2.95 eV.<sup>17</sup> As for CDPB, the

high triplet energy is obtained by introducing torsion between the biphenyls through substitution with a CH<sub>3</sub> group or a CF<sub>3</sub> group. Further substitution with CH<sub>3</sub> groups on the carbazole moiety was employed to fine-tune HOMO and LUMO levels for optimized charge injection.

We present here a detailed spectroscopic and quantum mechanical study on the electronic structure of these compounds, focusing on the influence of the electron-rich CH<sub>3</sub> group compared to the electron-withdrawing CF<sub>3</sub> group on the nature of the optical transitions. In addition to fluorescence and phosphorescence from the monomer, we observe phosphorescence that can be attributed to a sandwich excimer of adjacent carbazole moieties. While this intermolecular triplet-state emission is present for both types of compounds, the radiative excimer emission rate is higher for the CH<sub>3</sub>-substituted compounds than for the compounds with the more polar CF<sub>3</sub> group, where the intermolecular excited state seems to acquire a stronger charge-transfer component. With a view to the ubiquitous use of CBP derivatives as hosts for WOLED applications we note that the well-known propensity of this general class of materials to form excimer states (and the polarity dependence of triplet excimer formation) deserves more attention.<sup>11,18–28</sup> The presence of poorly emissive triplet excimers by the host can easily go unnoticed, in particular when combined with efficient phosphorescent emitters that cover a broad spectral range as is the case in WOLEDs. Nevertheless, long-lived triplet excimers may present nonradiative decay channels, and they can reduce device efficiency and device lifetime if not suitably managed. On the other hand, when the radiative decay rate of the host triplet excimer is high enough, they could be contemplated as emitter materials for WOLEDs by themselves. In the context of the study presented here, we focus on understanding the electronic structure of the CBP derivatives by spectroscopic studies in combination with quantum chemical calculations.

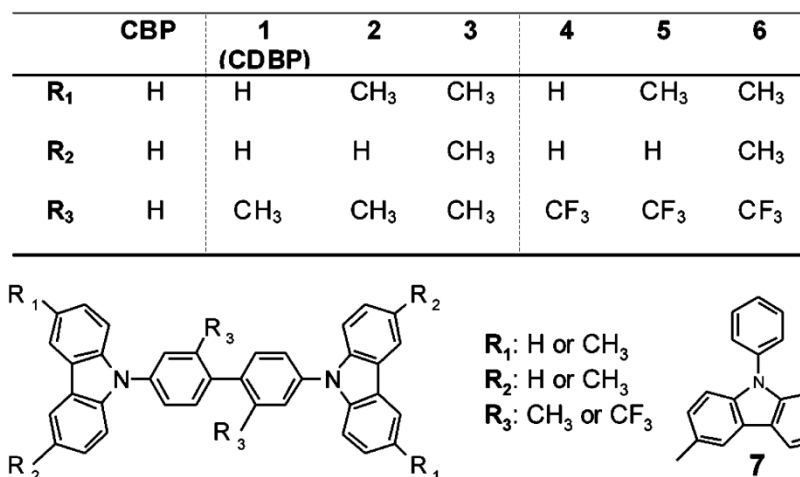
### Experimental Section

The series of CBP derivatives were synthesized as described by Schrögel and co-workers.<sup>17</sup> For optical measurements, 10<sup>–5</sup>

\* To whom correspondence should be addressed. E-mail: anna.koehler@uni-bayreuth.de.

<sup>†</sup> Experimentalphysik II.

<sup>‡</sup> Makromolekulare Chemie I.



**Figure 1.** Chemical structures of 4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyl (CBP), the substituted derivatives **1–6** and of *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole (compound **7**).

M cyclohexane solutions of the materials as well as thin films on quartz substrates were prepared. Both neat films and films with 10 wt % of compound in poly(methyl methacrylate) (PMMA) were prepared by spin coating. The ultraviolet–visible (UV/vis) absorption spectra were measured in solution and on neat films with a Hitachi U-3000 spectrometer. Room-temperature steady-state emission spectra from solution and from thin films were obtained from a Shimadzu spectrofluorophotometer RF-5301PC using excitation at 300 nm.

The phosphorescence spectra were taken with the thin film samples mounted in a continuous flow helium cryostat. The temperature was controlled with an Oxford Intelligent temperature controller-4 (ITC-502). Excitation was provided by a pulsed, frequency-tripled Nd:YAG laser at 355 nm (3.49 eV; Spectron SL401). This wavelength corresponds to the red tail of the first absorption band in our compounds. The duration of the laser pulses was 6 ns, and the laser was operated at a repetition rate of 10 Hz by a self-made electronic delay generator. The light emitted by the sample was dispersed and subsequently detected by a time gated intensified CCD camera (Andor iStar DH734-18F-9AM). The measurements were taken with a delay time of 500 ns and a gate width of 60 ms. The measurements were carried out at an excitation density of about 250  $\mu\text{J cm}^{-2}$  pulse<sup>-1</sup> on films of about 150 nm thickness as determined by a Dektak profilometer. To increase the signal-to-noise-ratio, all spectra were obtained by averaging over 2000 laser shots.

Density functional theory (DFT) calculations were carried out for compounds **3** and **6** using the B3LYP hybrid functional together with the basis set 6-31G\*.<sup>29,30</sup> The excited states were calculated by using time-dependent-DFT with the optimized ground-state geometries. All DFT calculations were carried out with the Gaussian 03 program.

## Results and Discussion

**(i) Absorption and Fluorescence.** We use the widely employed CBP as our reference compound. Figure 1 shows the general structure of the compounds along with a table that details the substitution pattern. To obtain torsion, the 2- and 2'-positions of the biphenyl unit were substituted with electron-withdrawing CF<sub>3</sub> groups or with electron-rich CH<sub>3</sub> moieties. To assess the degree of electronic decoupling obtained by torsion, we compare our materials to *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole. The structure for *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole is also displayed in Figure

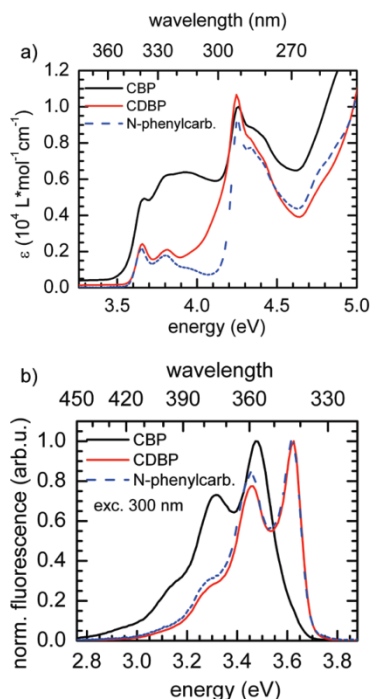
1. To block the reactive 3- and 6-positions of the carbazole unit, methyl groups have been introduced. In addition, this leads to a further fine-tuning of the electronic structure. Thus, compounds **1–6** form two sets of materials, with the group formed by **1** (CDBP), **2**, and **3** based on the methyl-substituted biphenyl center and compounds **4–6** based on the trifluoromethyl-substituted core. Within each set, the amount of CH<sub>3</sub> substitution on the carbazole unit rises.

To understand how the substitutions affect the excited states of these compounds, we first consider the effect of torsion by comparing the compounds CBP and CDBP. CDBP differs from CBP only by the presence of the methyl group at the 2,2'-positions of the central biphenyl unit. According to DFT calculations, the methyl group increases the ground-state torsion angle between the two central phenyl rings from about 33 to 81°. Parts a and b of Figure 2 display the room-temperature absorption and fluorescence spectra taken from 10<sup>-5</sup> M cyclohexane solutions of both compounds. Despite the different ground-state geometries, both CBP and CDBP display a first absorption band at the same energy, that is, with a S<sub>1</sub>←S<sub>0</sub> 0–0 peak at 3.70 eV and the 0–1 vibrational replica at 3.88 eV, yet for the more planar CBP the molar extinction of this first band is more than twice that found for CDBP. In contrast to CDBP, there is also some intensity at 3.95 eV in CBP. The next absorption band with a 0–0 peak at 4.30 eV and a 0–1 vibrational sideband at 4.45 eV is at the same energy and at very similar intensity for both compounds.

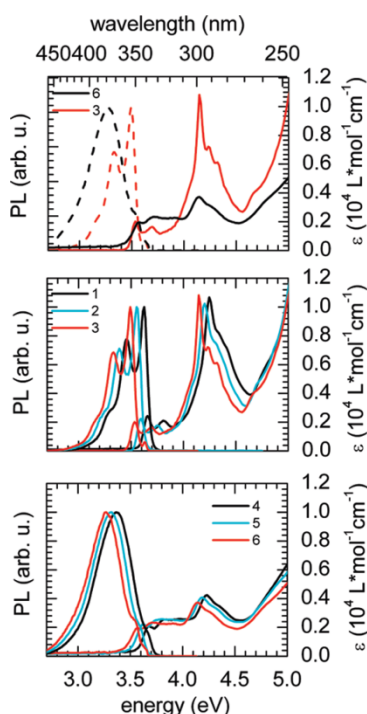
When considering the absorption spectrum of CDBP, we note a striking similarity to the absorption of *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole that is also displayed in Figure 2 for ease of comparison. In the same way, the fluorescence spectra of *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole and CDBP coincide. In contrast to the absorption, the emission of CBP is red-shifted compared to CDBP. We attribute this to the planarization of CBP after the transition to the excited state, while such a geometric relaxation is not possible for CDBP due to the bulkier side groups. From this comparison of the three compounds it is evident that the torsion induced by the methyl unit at the central biphenyl reduces conjugation between the two parts of the molecule such that the optical transitions in CDBP are dominated by just the separate *N*-phenylcarbazole moieties.

If the biphenyl is substituted with the electron-withdrawing trifluoromethyl group instead of the electron-rich methyl unit, we observe only minor changes in the absorption yet an entirely



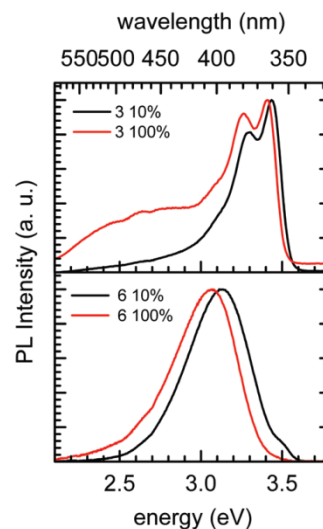


**Figure 2.** (a) Absorption spectra and (b) fluorescence spectra, both taken at room temperature for CBP, CDBP, and the *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole **7** in  $10^{-5}$  M cyclohexane solution.



**Figure 3.** Room-temperature absorption and fluorescence spectra in  $10^{-5}$  M cyclohexane solution (a) for compounds **6** and **3**, (b) for the  $\text{CH}_3$ -substituted compounds **1–3**, and (c) for the  $\text{CF}_3$ -substituted compounds **4–6**.

different spectrum in emission. For example, the only differences in the absorption of compounds **3** and **6** (Figure 3a) are a slightly higher extinction at about 3.85 eV and a significantly reduced extinction in the band around 4 eV for the  $\text{CF}_3$ -substituted compound while the energetic positions and spectral shapes of the absorption features remain essentially unaltered. In contrast, in the fluorescence spectra the emission energy and vibrational structure differ strongly. The emission of compound **3** closely



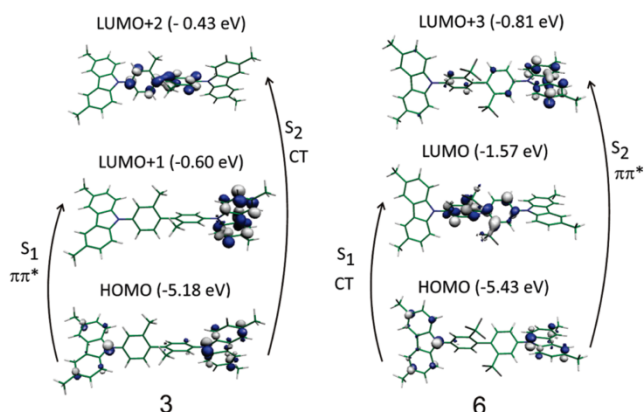
**Figure 4.** Room-temperature steady-state emission spectra of neat films (labeled 100%) and solid-state solution in PMMA (labeled 10%) normalized to unity (a) for the  $\text{CH}_3$ -substituted compound **3** and (b) for the  $\text{CF}_3$ -substituted compound **6**.

resembles that of the parent molecule CBP in both energy and structure, while the luminescence of **6** consists of a broad unstructured peak centered at about 3.25 eV with a small shoulder at 3.55 eV.

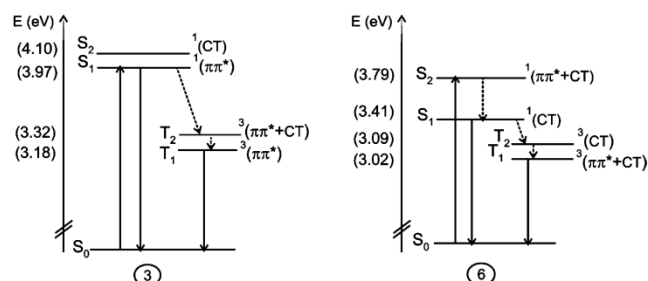
Before considering the difference between the  $\text{CF}_3$ - and the  $\text{CH}_3$ -substituted compounds in more detail, we briefly comment on the minor modifications to the excited-state energies obtained by introducing additional methyl substituents at the pendant carbazole moieties. We consider compounds **1–3** (Figure 3b). For all compounds, we observe a small bathochromic shift with an increasing amount of methyl substituents. Otherwise the spectra retain the features of the carbazole emission. We attribute this to a slight upshift of the HOMO due to the electron-donating character of the methyl group, as confirmed by quantum chemical calculations. The same effect occurs in the trifluoromethyl series **4–6** upon  $\text{CH}_3$  substitution on the carbazole moiety.

To understand what causes the striking difference in the emission spectra of the  $\text{CF}_3$ -substituted series compared to the  $\text{CH}_3$ -substituted one, we compare solution spectra with spectra taken on thin films. The fluorescence spectra taken from the liquid solution ( $10^{-5}$  M of the host compound in cyclohexane) are, apart from a very minor bathochromic shift of 50 meV, identical to those taken from thin films of solid-state solution (10 wt % of host compound in PMMA). For the neat films, however, we observe an additional broad emission feature in the  $\text{CH}_3$ -substituted compound **3** centered at about 2.6 eV. (Figure 4) Such a broad red emission that only occurs in the neat film yet not in solutions is typical for an intermolecular excited state. If we correct for the slight energy shift between the solid solution spectrum and the neat spectrum and then form the difference spectrum between the two, we find that the broad emission centered at 2.6 eV contributes about 40% to the overall neat film emission in **3**. In contrast for **6**, the same red emission only becomes evident after forming the difference spectrum as it amounts to merely 7% of the integrated neat film emission.

We carried out DFT calculations of the molecular orbitals and excited-state energies for the compounds **3** and **6** in order to understand the influence of  $\text{CF}_3$  substitution on the central biphenyl compared to the  $\text{CH}_3$  substitution. The HOMO and LUMO electron densities are displayed in Figure 5, and the resulting term scheme is shown in Figure 6.



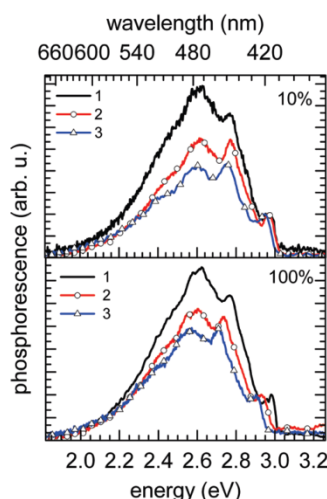
**Figure 5.** DFT optimized chemical structures and relevant orbitals for compounds **3** (left side) and **6** (right side). The energies of the orbitals with respect to the vacuum level are also indicated. The arrows indicate the transitions into  $S_1$  and  $S_2$  along with their dominant character.



**Figure 6.** Scheme of the singlet and triplet energy levels based on the DFT calculations for compounds **3** and **6**. The predominant nature of the transitions involved, i.e., charge transfer (CT) or  $\pi\pi^*$ , is indicated next to the energy levels.

For compound **3**, the torsion between the central biphenyl ring due to the  $\text{CH}_3$  groups leads to a localization of the electron wave function on each of the carbazole units. As a result, HOMO and HOMO-1, as well as LUMO and LUMO+1, are nearly degenerate, separated by only 1–2 meV. The lowest excited singlet state,  $S_1$ , involves mainly transitions from HOMO  $\rightarrow$  LUMO+1 and HOMO  $\rightarrow$  LUMO. Only the former of the two is illustrated in Figure 6. In the HOMO, the lone pair on the nitrogen mixes with the  $\pi$ -conjugated system of the rings. The transitions contributing to  $S_1$  have predominantly a  $\pi \rightarrow \pi^*$  character, and the vertical transition energy is calculated to be at 3.97 eV. At slightly higher energy, that is, at 4.10 eV, we find the second excited singlet state which involves transitions from orbitals localized on the carbazole unit to an orbital localized on the central biphenyl section of the molecule, such as the HOMO  $\rightarrow$  LUMO+2 transition illustrated in Figure 5.  $S_2$  has thus a strong charge-transfer character.

In contrast to **3**, compound **6** is substituted with electron-withdrawing  $\text{CF}_3$  groups on the biphenyl. As a result, the orbital localized on the central biphenyl is stabilized and becomes the LUMO. LUMO+1 and LUMO+2 are also centered on the biphenyl. Only orbitals from LUMO+3 onward contain some nonnegligible electron density on the carbazole units. Transitions from a HOMO localized on the carbazole to the LUMO on the biphenyl group lead to a singlet excited state with a strong intramolecular charge-transfer character (and concomitantly a very small oscillator strength) at a vertical transition energy of 3.41 eV. The second excited singlet state  $S_2$  comprises both carbazole–carbazole centered  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions such as HOMO  $\rightarrow$  LUMO+3 and carbazole–biphenyl charge-transfer-type tran-



**Figure 7.** Emission spectra taken at 10 K with a delay time of 500 ns and a gate width of 60 ms for the  $\text{CH}_3$ -substituted compounds **1–3** (a) in a 10 wt % solid-state solution of PMMA and (b) in pure film. The spectra are normalized to unity at the first emission peak.

sitions. With 3.79 eV, it is at energy similar to the  $\pi \rightarrow \pi^*$  based  $S_1$  state in **3**.

With these calculations, we can now interpret the absorption and fluorescence spectra. Absorption requires reasonable oscillator strength. Consequently, the absorption observed experimentally at 3.54 eV takes place into the  $S_1$  state of **3** and into the  $S_2$  state of **6**. The  $S_1$  state of **6** cannot be seen in the absorption spectrum due to the low oscillator strength associated with this intramolecular charge-transfer-type transition. After absorption, fluorescence in **3** occurs from the same  $S_1$  state that has been excited, resulting in a small Stokes' shift and clear vibrational structure that mirrors the absorption band (see Figure 3a). In contrast for **6**, fast internal conversion to the lower energy  $S_1$  takes place, in agreement with Kasha's rule.<sup>31</sup> The intramolecular charge-transfer character of the  $S_1 \rightarrow S_0$  transition precludes a vibrational structure and causes the broad emission.

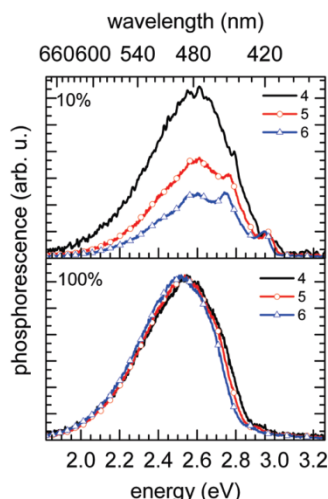
**(ii) Phosphorescence.** To experimentally observe the triplet-state emission, we measured the 10 K luminescence from thin films at a delay time of 500 ns after an excitation pulse and using a detector with a large gate width of 60 ms. Figure 7 shows the spectra obtained for **1–3**, normalized to unity at about 2.95 eV. The corresponding spectra for **4–6** are displayed in Figure 8.

For all spectra taken in a solid-state solution (Figures 7a and 8a), we observe two sharp peaks at 2.95 and at 2.76 eV as well as a broad peak centered at 2.6 eV. The intensity of this broad peak reduces when the number of methyl substituents on the pendant carbazoles is increased along the series **1–3** and along the series **4–6**.

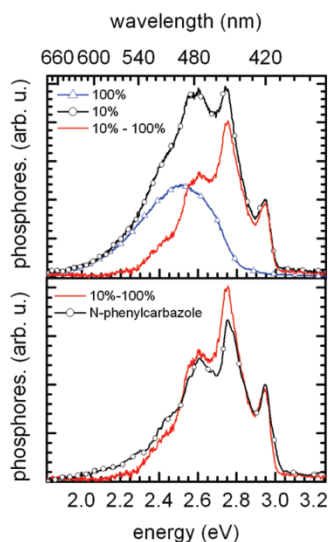
Increasing the concentration by using a pure film of compounds (Figures 7b and 8b) does not change the spectral shape any further for the series with the methyl substituents on the biphenyl, except for a small bathochromic shift with increasing  $\text{CH}_3$  content. In contrast, for the compounds with  $\text{CF}_3$  at the central biphenyl, the sharp features are lost and the emission is entirely dominated by the broad peak now centered at 2.5 eV. Furthermore, the spectra do not change with an increasing amount of  $\text{CH}_3$  content, except again for a small bathochromic shift.

We consider that the broad peak may be associated with intermolecular interactions since it reduces in relative intensity when the molecule is in a solid solution (compare Figure 8b





**Figure 8.** Emission spectra taken at 10 K with a delay time of 500 ns and a gate width of 60 ms for the CF<sub>3</sub>-substituted compounds 4–6 (a) in a 10 wt % solid-state solution of PMMA and (b) in pure film. The spectra are normalized to unity at the first emission peak.



**Figure 9.** (a) phosphorescence spectra at 10 K of compound 6 in a pure film (blue line) and in a 10 wt % solid-state solution in PMMA (black line), normalized to unity at the first peak of emission, along with the difference spectrum between the pure film spectrum and the solid-state solution spectrum (red line). (b) Comparison of the difference spectrum (red line) with the 10 K phosphorescence spectrum from 7 in a pure film (black line).

and Figure 8a) and when the number of bulky CH<sub>3</sub> groups on the molecule increases. For compound 6, some vibrational structure is clearly visible in the emission from solid solution, while the luminescence from the neat film contains only the broad feature. We therefore use these two spectra to separate the contributions. Figure 9a shows the emission from the solid-state solution for compound 6. Also shown is the emission obtained from the neat film, scaled to the red tail of the solid state solution spectrum. Subtracting the scaled neat film spectrum from the solid state solution spectrum results in a well-structured difference spectrum, with a 0–0 peak at 2.95 eV and clear vibrational replica at 2.75, 2.60, and 2.44 eV. In Figure 9b, we compare the so obtained difference spectrum to the phosphorescence spectrum we found for *N*-phenyl-3,6-dimethylcarbazole (7) in a neat film. The spectra are very similar. From this analysis it is evident that the emission from compounds 4–6 is due to a superposition of the well-structured carbazole

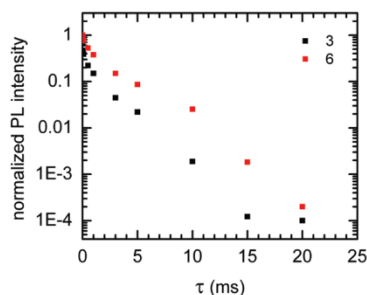
phosphorescence with the 0–0 peak at 2.95 eV and a broad unstructured emission centered around 2.5–2.6 eV that we attribute to intermolecular interactions, detailed further as follows. The same applies analogously to 1–3, albeit with a lower contribution by the intermolecular peak in the neat film.

The well-resolved vibrational structure of the phosphorescence in contrast to the broad fluorescence for the CF<sub>3</sub>-substituted compounds implies that the state giving rise to phosphorescence is of a different nature from the state causing the fluorescence. This is confirmed by the quantum chemical calculations. The nature of the optical transitions directly affects the position of the associated triplet excited states. The exchange energy, and thus the energy gap between a singlet and the associated triplet state, is well-known to scale with the overlap of the orbitals involved.<sup>32</sup> In consequence,  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions result in a larger exchange energy than the charge-transfer-type transitions. For compound 6 this implies that the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions that contribute to S<sub>2</sub> lead to a large calculated singlet–triplet splitting of 0.77 eV, while the charge-transfer-type transitions involved in S<sub>1</sub> give rise to a calculated singlet–triplet splitting of only 0.32 eV (see Figure 6). In consequence, charge-transfer-type transitions cause the second lowest triplet excited state, T<sub>2</sub>, while the lowest energy triplet excited state, T<sub>1</sub>, has some  $\pi$ – $\pi^*$  character that leads to vibrational structure, as in compound 3.

To summarize the results obtained so far, we find that the CH<sub>3</sub>-substituted molecules have a first excited singlet state with 0–0 S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> transition energies are in the range from 3.5 to 3.7 eV, depending on the substituents on the carbazole moiety. Phosphorescence takes place with the 0–0 T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> transition in the range of 2.9–3.0 eV, and it is superimposed by a broad additional emission band. The strong torsion within the biphenyl unit implies that the  $\pi$ – $\pi^*$  transition causing the S<sub>1</sub> and T<sub>1</sub> state is localized on the carbazole moieties. As a result, absorption, fluorescence, and phosphorescence are essentially identical to the spectra reported for *N*-arylcarbazoles in the pioneering works by Klöpffer<sup>10–13</sup> and Johnson.<sup>12,18</sup> We have shown this by direct comparison of 1–3 to 7, and by DFT calculations. Our calculations only consider the vertical S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> and T<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> transitions. In the excited state, there is likely to be some degree of planarization, yet the similarity between the emission spectra of compounds 1–3 and 7 confirms the essentially localized character of the excited states.

When using CF<sub>3</sub> instead of CH<sub>3</sub> for the biphenyl substitution, the absorption and phosphorescence spectra remain very similar, yet the fluorescence shifts to the red and loses all structure. This is because absorption and phosphorescence still involve the  $\pi$ – $\pi^*$  transition localized on the carbazole, while fluorescence takes place from an intramolecular charge-transfer (CT) state. Essentially, the result of the CF<sub>3</sub> substitution is to stabilize an unoccupied orbital centered on the biphenyl, so that an intramolecular CT transition from the carbazole to the biphenyl moiety requires less energy than the carbazole-based  $\pi$ – $\pi^*$  transition. Without the CF<sub>3</sub> substitution, this order is reversed.

**(iii) Excimer Emission.** We now consider the broad emission found around 2.5–2.6 eV (Figures 4, 7, and 8) in more detail. First we note that for the spectra taken under steady-state conditions at room temperature (Figure 4), the broad emission is particularly prominent for the CH<sub>3</sub>-substituted compound 3, while it contributes only a little to the spectrum of the CF<sub>3</sub>-substituted compound 6. However, when the emission is recorded at 10 K with a delay time of 500 ns after the excitation pulse and with a long detector gate width of 60 ms (Figures 7 and 8), the broad emission features more strongly in the spectra



**Figure 10.** Normalized decay curves of the photoluminescence intensity for compounds **3** and **6** in neat film (where, for example, 1E-3 represents  $1 \times 10^{-3}$ ).

of the  $\text{CF}_3$ -substituted materials. This difference in intensity is easily resolved when considering the detection modes used in more detail. With use of steady-state detection all the photons emitted from an excited state are integrated, so excitations that decay with a high radiative decay rate show up more strongly. Naturally, these excitations have already decayed when waiting for a delay of 500 ns after excitation, and the collected signal intensity is mostly due to excitations with a lower radiative decay rate. Comparison of Figures 4, 7, and 8 suggests therefore that the broad emission centered around 2.5–2.6 eV is present in both classes of materials, yet with a faster decay rate for the  $\text{CH}_3$ -substituted compounds compared to the  $\text{CF}_3$ -substituted counterparts. To confirm this hypothesis, we measured the decay time at 2.4 eV in a neat film at room temperature (Figure 10). The emission decays in a non-monomolecular fashion to about  $1/e$  of its initial value in 240  $\mu\text{s}$  for **3** yet in 1.2 ms for **6**.

Next we draw attention to the fact that the relative contribution of the broad emission decreases when the molecule has more bulky substituents on the carbazole or when the molecule is diluted into a solid-state solution, suggesting that the broad emission is associated with intermolecular interactions. Furthermore, there is no corresponding absorption feature. We therefore attribute the broad emission to an excimer. We use the term excimer to refer to an intermolecular state that is only stable in the excited state and that has both covalent and ionic contributions to the overall excited-state wave function,  $\Psi$ . This can be expressed as

$$\Psi = c_1\Psi(\text{A}^*\text{B}) + c_2\Psi(\text{AB}^*) + c_3\Psi(\text{A}^-\text{B}^+) + c_4\Psi(\text{A}^+\text{B}^-) \quad (1)$$

where A and B refer to different molecules, the symbols  $^*$ ,  $^+$ , and  $^-$  indicate the excited or charged state, and  $c$  denotes a constant.<sup>32</sup> Usually it is understood that the covalent contribution, given by the first two terms in eq 1, dominate the character of the excited state.

We now consider the subtle differences between the excimer in the  $\text{CH}_3$ -substituted compounds such as **3** and in the  $\text{CF}_3$ -substituted ones such as **6**. The energy and shape of the emission are identical, yet, for **6** compared to **3**, the lifetime of the excimer emission is about five times longer and the intensity under steady-state detection is lower. As already mentioned above, this implies a lower radiative decay rate in **6** than in **3**. We interpret this as an indication that the more polar character of a neat film of **6** increases the ionic contribution to the overall excimer wave function expressed in (1). A stronger charge-transfer character of the intermolecular state reduces the wave function overlap that is needed according to Fermi's golden rule to give a high radiative decay rate. The fact that the substitution

with the  $\text{CF}_3$  group increases the charge-transfer character of the intermolecular excitation is a remarkable detail. The relative amount of the covalent to the ionic contribution in an intermolecular excitation such as an excimer or, in the case of a heterojunction, such as an exciplex is one of the factors that control the efficiency of charge separation at the intermolecular interface.<sup>33,34</sup> It is therefore desirable to be able to fine-tune this property by a simple mechanism such as substitution. From the present data we are not able to differentiate whether the longer lifetime of the excimer is caused by the increased polarity of the two molecules constituting the excimer or whether it can be attributed to the enhanced polarity of the excimer's environment, or both.<sup>35</sup>

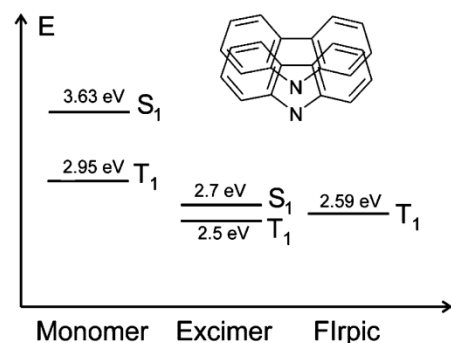
We have already shown that the strong torsion in the biphenyl unit in compounds **1–6** electronically decouples the two halves of the molecule to some degree, resulting in absorption and phosphorescence spectra that are identical to those of *N*-phenylcarbazole. *N*-Arylcarbazoles and *N*-alkylcarbazoles have been studied extensively in the past by Klöpffer, Johnson, and many others,<sup>11,18–28</sup> and it is well-known that they are prone to form excimers. Given the similar electronic structure, it is instructive to compare the excimer emission we find for compounds **1–6** with the existing literature on excimers in *N*-arylcarbazoles and *N*-alkylcarbazoles. These materials can form two different kinds of excimers, depending on their geometric arrangement.

If the carbazoles overlap by only one phenyl ring, a partial overlap excimer is formed. This excimer fluoresces in broad unstructured fashion at about 3.1 eV (400 nm).<sup>19,26</sup> For carbazolophanes that are used as model compounds for the partial overlap excimer, Tani and co-workers<sup>26</sup> also report phosphorescence, though we note that this phosphorescence has vibrational structure with a 0–0 peak about 2.91 eV (425 nm), such as the corresponding *N*-ethylcarbazole monomer. Since the triplet is strongly localized, it is conceivable that the resonance interaction is not sufficient to form a stable triplet excimer. A different conformation is that of a sandwich excimer where the two carbazole derivatives involved overlap fully.<sup>19,26,36</sup> Broad and unstructured fluorescence and phosphorescence are reported centered at about 2.7 eV (460 nm) and at about 2.5 eV (500 nm), respectively, for the sandwich excimer.<sup>19,26,36</sup>

Triplet excimers are not reported often since the singlet–triplet splitting in excimers is small. As a result, triplet excimers are often energetically above the triplet state in the monomer and they become quenched by it.<sup>32</sup> Triplet excimers can be observed if the stabilization energy of the excimer formation is large compared to the  $\text{S}_1$ – $\text{T}_1$  energy splitting of the monomer, so that the energy level of the excimer triplet is lower than the monomer triplet (Figure 11). For carbazole sandwich excimers, this is the case.<sup>24,26,37</sup> The monomer  $\text{S}_1$ – $\text{T}_1$  energy splitting is about 0.7 eV (see Figures 2 and 9 for *N*-phenylcarbazole or Figure 3 in ref 26 for *N*-ethylcarbazole). In contrast the energetic stabilization associated with the excimer formation is 0.9 eV, as is evident from the change in  $\text{S}_1$  energy from 3.6 to 2.7 eV. We consider that this large stabilization energy is associated with a significant wave function overlap of the  $\pi$ -system in the carbazole sandwich excimer.

If we compare the excimer emission observed in compounds **1–6** to the excimer emission reported for *N*-arylcarbazoles and *N*-alkylcarbazoles, we find that our excimer emission centered around 2.5–2.6 eV is energetically identical to the triplet of the carbazole sandwich excimer. Furthermore, the lifetime of the excimer in our compounds is on the order of a few hundred microseconds to milliseconds (Figure 10). This is too long for





**Figure 11.** Energy diagram illustrating the singlet and triplet energy levels for the carbazole monomer, for the carbazole excimer, and of the emitter FIrpic.

a singlet excimer, which is typically in the range of tens of nanoseconds,<sup>33,34,38,39</sup> yet it is consistent with a typical phosphorescence lifetime at room temperature for organic solids.<sup>40</sup> On this basis we conclude that the excimer emission observed in compounds **1–6** can be assigned to a triplet excimer that is localized on two carbazole moieties in a sandwich configuration. On passing we remind the reader that we attributed the longer lifetime found for the CF<sub>3</sub>-substituted **6** to a stronger charge-transfer character of the intermolecular state. This is consistent with reports by Haggquist and co-workers who considered how the balance between geminate pair recombination, triplet excimer formation, and triplet–triplet annihilation in the sandwich excimer of *N*-ethylcarbazole depends on the dielectric constant of the solvent.<sup>36</sup> It also confirms earlier work by Tani et al. on sandwich-type carbazole derivatives<sup>24,26,37</sup> and by Lim et al. on triplet excimers in naphthalene derivatives that arrange in a skewed or L-shaped geometry.<sup>28,41</sup> Both groups pointed out that triplet excimers are stabilized if charge resonance adds to the usual electronic resonance associated with excimers, i.e., if the third and fourth terms in eq 1 also contribute substantially. This is in contrast to singlet excimers, where electronic resonance alone, i.e., the first two terms in eq 1, is often sufficient.

Having established that there is a nonnegligible amount of triplet excimers present in neat films of compounds **1–6**, we may now question whether these materials are suitable as hosts for blue triplet emitters. There are a number of reports where compound **1**, that is CDBP, was used as a host for the iridium complex FIrpic. The OLED performance was found to be very good and certainly superior to that with CBP as host material.<sup>7,42</sup> The reason for the good performance of **1** (CDBP) may be that FIrpic has a 0–0 triplet energy of 2.64 eV and the triplet excimer in CDBP is centered around 2.6 eV, i.e., nearly isoenergetic as indicated in Figure 11. The energy-transfer rates for forward transfer and back transfer therefore have to be very similar. Since the lifetime of FIrpic is only in the range of microseconds, whereas the triplet excimer lives for several hundreds of microseconds; this implies that almost all of the excited triplet states still decay from the FIrpic site. To which degree this balance shifts when the energy of the triplet in the phosphorescent emitter is higher than that in the excimer still needs to be investigated in a quantitative fashion.

## Summary and Conclusion

We have shown that the substitution on the central biphenyl unit successfully raises the triplet T<sub>1</sub> energy from 2.58 eV in the more planar CBP to 2.95 eV in the twisted compounds **1–6**. The monomeric phosphorescence is superimposed by triplet emission centered at 2.6 eV from a sandwich-type excimer

localized on the carbazole moiety. This triplet excimer emission can be reduced by increasing the number of bulky substituents on the carbazole. When using CF<sub>3</sub> instead of CH<sub>3</sub> as substituents on the central biphenyl, the fluorescence acquires a charge-transfer character, and the radiative recombination of the triplet excimer reduces. This is attributed to a larger ionic character of the intermolecular triplet excited state for the more polar compounds. It implies that depending on the local molecular polarization, the intermolecular excited state may vary between having a dominant resonance character (more excimer-like) or a stronger coulomb contribution (more charge-transfer-like). A partially similar dependence of the nature of the intermolecular excited state on the local molecular environment has also been observed for molecular heterojunctions, where this effect is known to contribute decisively to the recombination or dissociation rate of excited states.<sup>35</sup> Given the structural similarity of compounds **1–6** to the widely used host materials CBP or mCB and the relevant role of long-lived excimer states to device efficiency and lifetime, the possible existence of only weakly emissive triplet excimers from the host materials needs to be taken into account and requires consideration when evaluating the performance of device structures such as WOLEDs.

**Acknowledgment.** We thank Christian Lennartz for fruitful discussions relating to the DFT calculations. The German–Israeli Foundation is acknowledged for financial support. Support from the Graduiertenkolleg 1640 is gratefully acknowledged.

## References and Notes

- (1) Hadzioannou, G.; Malliaras, G. *Semiconducting Polymers*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2007.
- (2) Sun, Y. R.; Giebink, N. C.; Kanno, H.; Ma, B. W.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **2006**, *440*, 908.
- (3) Kamtekar, K. T.; Monkman, A. P.; Bryce, M. R. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 572.
- (4) Schütz, C.; Hofer, B.; Jaiser, F.; Krueger, H.; Thesen, M.; Janietz, S.; Kohler, A. *Phys. Status Solidi B* **2008**, *245*, 810.
- (5) D'Andrade, B. W.; Brooks, J.; Adamovich, V.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1032.
- (6) Su, S. J.; Sasabe, H.; Takeda, T.; Kido, J. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1691.
- (7) Tanaka, I.; Tabata, Y.; Tokito, S. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *400*, 86.
- (8) van Dijken, A.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W.; Rothe, C.; Monkman, A.; Bach, I.; Stossel, P.; Brunner, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7718.
- (9) Brunner, K.; van Dijken, A.; Borner, H.; Bastiaansen, J. J. A. M.; Kiggen, N. M. M.; Langeveld, B. M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6035.
- (10) Klöpffer, W. *Ber. Bunsen-Ges.* **1969**, *73*, 864.
- (11) Klöpffer, W.; Fischer, D. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1973**, *40*, 43.
- (12) Klöpffer, W. *ACS Symp. Ser.* **1987**, *358*, 264.
- (13) Rippen, G.; Kaufmann, G.; Klöpffer, W. *Chem. Phys.* **1980**, *52*, 165.
- (14) Itaya, A.; Okamoto, K. I.; Kusabayashi, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 2037.
- (15) Vala, M. T.; Haebig, J.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 886.
- (16) Adachi, C.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1171.
- (17) Schrögel, P.; Tomkeviciene, A.; Strohhriegel, P.; Hoffmann, S. T.; Köhler, A.; Lennartz, C. *J. Mater. Chem.* **2011**, DOI: 10.1039/c0jm03321a.
- (18) Johnson, P. C.; Offen, H. W. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 2945.
- (19) Qian, L.; Bera, D.; Holloway, P. H. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 244707.
- (20) Williams, E. L.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 197.
- (21) Burkhart, R. D.; Jhon, N. I.; Boileau, S. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6310.
- (22) Abia, A. A.; Burkhart, R. D. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2739.
- (23) Katayama, H.; Hisada, K.; Yanagida, M.; Ohmori, S.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Thin Solid Films* **1993**, *224*, 253.
- (24) Bente, H.; Guo, J.; Ohkita, H.; Ito, S.; Yamamoto, M.; Sakamoto, N.; Hori, K.; Tohda, Y.; Tani, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 10905.

## Triple Excimer Emission in CBP Derivatives

*J. Phys. Chem. B, Vol. 115, No. 3, 2011* **421**

- (25) Shimizu, H.; Kakinoya, Y.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Tobita, S.; Nakamura, Y.; Nishimura, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 860.
- (26) Tani, K.; Tohda, Y.; Takemura, H.; Ohkita, H.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Chem. Commun. (Cambridge, U.K.)* **2001**, *19*, 1914.
- (27) Cai, J. J.; Lim, E. C. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 3892.
- (28) Cai, J. J.; Lim, E. C. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2515.
- (29) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (30) Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- (31) Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- (32) Köhler, A.; Bässler, H. *Mater. Sci. Eng., R* **2009**, *66*, 71.
- (33) Morteani, A. C.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Friend, R. H.; Silva, C. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 247402.
- (34) Veldman, D.; Ipek, O.; Meskers, S. C. J.; Sweelssen, J.; Koetse, M. M.; Veenstra, S. C.; Kroon, J. M.; van Bavel, S. S.; Loos, J.; Janssen, R. A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7721.
- (35) Huang, Y. S.; Westenhoff, S.; Avilov, I.; Sreearunothai, P.; Hodgkiss, J. M.; Deleener, C.; Friend, R. H.; Beljonne, D. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 483.
- (36) Haggquist, G. W.; Burkhart, R. D. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2576.
- (37) Tani, K.; Yamamoto, S.; Kubono, K.; Hori, K.; Tohda, Y.; Takemura, H.; Nakamura, Y.; Nishimura, J.; Bente, H.; Ohkita, H.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 460.
- (38) Winnik, F. M. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
- (39) Yin, C.; Schubert, M.; Bange, S.; Stiller, B.; Castellani, M.; Neher, D.; Kumke, M.; Hörhold, H. H. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14607.
- (40) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books: Sausalito, CA, 1991.
- (41) Lim, E. C. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 8.
- (42) Tokito, S.; Iijima, T.; Tsuzuki, T.; Sato, F. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2459.

JP107408E

## 8.8 Teilarbeit G (CBP-Derivate; Syntheseteil)

Schrögel, P.; Tomkevičienė, A.; Strohriegl, P.; Hoffmann, S. T.; Köhler, A.; Lennartz, C.;

A series of CBP-derivatives as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes.

*J. Mat. Chem. B* **2011**, 21, (2266)



Cite this: *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 2266[www.rsc.org/materials](http://www.rsc.org/materials)

PAPER

## A series of CBP-derivatives as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes

Pamela Schrögel,<sup>a</sup> Aušra Tomkevičienė,<sup>†a</sup> Peter Strohriegl,<sup>\*a</sup> Sebastian T. Hoffmann,<sup>b</sup> Anna Köhler<sup>b</sup> and Christian Lennartz<sup>c</sup>

Received 2nd October 2010, Accepted 15th November 2010

DOI: 10.1039/c0jm03321a

We report a series of **CBP**-derivatives with superior thermal and electronic properties for the use as host materials for blue electrophosphorescent organic light emitting diodes. We applied a systematic variation of the substitution pattern in the 2- and 2'-position of the biphenyl unit and the 3- and 6-position of the carbazole moieties. In contrast to the crystalline parent compound **CBP**, all methyl and trifluoromethyl substituted derivatives show amorphous behaviour. Substitution in the 2- and 2'-position of the biphenyl causes a twisting of the phenyl rings. Hence, the degree of conjugation of the molecules is limited which leads to enlarged triplet energies of approximately 2.95 eV compared to 2.58 eV for **CBP**. The methyl substitution at the active 3- and 6-position of the pendant carbazole units yields materials with an electrochemically stable behaviour against oxidation.

## Introduction

Recent developments of efficient emitters for organic light emitting diodes (OLEDs) are often focused on phosphorescent transition metal complexes. Due to elementary spin statistics 75% triplet excitons and 25% singlet excitons are formed on initial charge recombination. By fast intersystem crossing all singlet excitons will be efficiently converted to the triplet state. Hence, with these phosphorescent emitters the theoretical limit of the internal quantum efficiency is 100%.<sup>1–3</sup> Due to concentration quenching effects phosphorescent materials show a loss in efficiency if the neat material is used in OLEDs. To avoid self-quenching it is necessary to dope the emitters into an appropriate host. It is essential that the triplet energy  $\Delta E(T_1 - S_0)$  of the host is higher than that of the emitter in order to prevent energy back transfer from the phosphorescent guest to the host. 4,4'-Bis(9-carbazolyl)-biphenyl (**CBP**) is a widely used matrix material for phosphorescent emitters. Due to its triplet energy  $\Delta E(T_1 - S_0)$  of 2.55 eV,<sup>4</sup> **CBP** is a suitable matrix for green phosphorescent emitters like tris(2-phenylpyridine)iridium(III) (**Ir(ppy)<sub>3</sub>**).<sup>3,5</sup> Blue emitting materials such as the commonly used bis((4,6-difluorophenyl)-pyridinato-*N*,C2)picolate-iridium(III) (**FIrpic**) ( $\Delta E(T_1 - S_0) = 2.62$  eV<sup>6</sup>) require hosts with higher

triplet energies. The key to such materials is to confine the conjugated system in the host molecules. In *N,N'*-dicarbazolyl-3,5-benzene (mCP) this is accomplished by exchanging the biphenyl group by a single benzene unit in combination with *meta* conjugation instead of *para* which leads to a triplet energy of approximately 2.90 eV.<sup>7,8</sup> Another approach to enlarge the triplet energy of **CBP** based materials comprises the attachment of two methyl groups in the 2- and 2'-position of the central biphenyl which leads to 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (**CDBP**) with a triplet energy of 2.79 eV.<sup>4,9,10</sup> Over the years many different carbazole based host materials have been described.<sup>11–13</sup> Ma *et al.* recently described a series of non-conjugated carbazole host materials where the linkage groups between two carbazole moieties were varied. This leads to a loss of conjugation in the molecules and high triplet energies.<sup>14</sup>

Another crucial requirement for the successful operation of OLEDs is the ability of the materials to form stable amorphous films.<sup>15</sup> This property guarantees that the emitter is uniformly diluted in the host to minimize the effect of concentration quenching. In addition, the absence of grain boundaries, which may act as trap states, makes the use of organic glasses as OLED materials advantageous.<sup>16,17</sup> The glass transition temperature of materials for OLED applications is ideally above 100 °C. In general, the introduction of bulky substituents hinders packing of the molecules and leads to an amorphous behaviour of the material. On the other hand, detrimental effects on the charge carrier transport properties are observed. 9-(4-*tert*-Butylphenyl)-3,6-bis(triphenylsilyl)-carbazole (**CzSi**), for example, combines appropriate thermal properties with a confined conjugated system; however, the hole mobility of  $5 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> is rather low.<sup>18</sup> By exchanging the triphenylsilyl groups by trityl

<sup>a</sup>Lehrstuhl Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany. E-mail: peter.strohriegl@uni-bayreuth.de; Fax: +49-921-553206; Tel: +49-921-553296

<sup>b</sup>Lehrstuhl Experimentalphysik II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>c</sup>BASF SE, 67056 Ludwigshafen, Germany

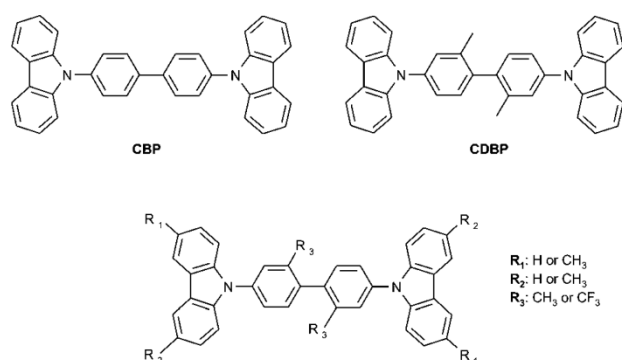
<sup>†</sup>Current address: Kaunas University of Technology, Department of Organic Technology, Radvilenu pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lithuania



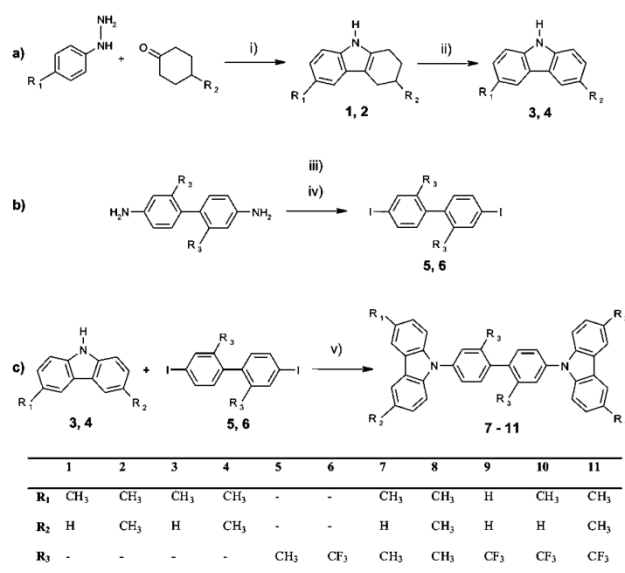
groups the hole mobility rises by one order of magnitude to  $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . However, this material shows a stronger efficiency roll off at higher current densities than CzSi.<sup>19</sup>

We have prepared a series of **CBP** derivatives in which the substitution pattern in both the 2- and 2'-position of the biphenyl unit and in the 3- and 6-position of the carbazole unit has been systematically varied (Scheme 1). The attachment of the methyl and trifluoromethyl groups in these positions leads to amorphous materials with large triplet energies making them suitable as hosts for blue phosphorescent emitters.

In this work we report the synthesis of five amorphous derivatives of **CBP** together with their thermal and optical properties. The energy levels have been measured by cyclic voltammetry and absorption measurements. Furthermore, a detailed cyclic voltammetry study of the materials gives insight into the



**Scheme 1** Chemical structures of the substituted 4,4'-bis(9-carbazolyl)biphenyls.



**Scheme 2** Synthetic routes to (a) methyl substituted carbazoles, (b) tilted biphenyls and (c) methyl substituted **CBP** derivatives. *Reagents and conditions:* (i) acetic acid, 80 °C, 30 min; (ii) Pd(C), 1,2,4-trimethylbenzene, 170 °C, 6 h; (iii) H<sub>2</sub>O, HCl, NaNO<sub>2</sub>, 0–5 °C; (iv) I<sub>2</sub>, NaI, dichloromethane, rt, 24 h; (v) Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-crown-6, *o*-dichlorobenzene, reflux, 24 h.

electrochemical stability of the **CBP** derivatives. In addition, DFT calculations were carried out to obtain the ground state geometries of the **CBP** derivatives.

## Results and discussion

### Synthesis

In a two step synthesis 3-methylcarbazole **3** and 3,6-dimethylcarbazole **4** were prepared from 4-methyl-phenylhydrazine and cyclohexanone or 4-methyl-cyclohexanone as the starting materials in a *Borsche* reaction (Scheme 2a). The first step yields the 1,2,3,4-tetrahydrocarbazoles **1** and **2** which are subsequently dehydrogenated with palladium on activated charcoal.<sup>20,21</sup>

The synthesis of the diiodobiphenyls is shown in Scheme 2b. 4,4'-Diiodo-2,2'-dimethylbiphenyl **5** and 4,4'-diiodo-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl **6** were prepared by diazotization of the corresponding diamine and subsequent reaction with sodium iodide.<sup>22</sup> The carbazole containing host materials **7–11** were prepared *via* the Ullmann coupling reaction of diiodo compound **5** or **6** with carbazole or the methylcarbazoles **3** and **4**, respectively (Scheme 2c).

Mass spectrometry, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy were used to identify the materials and the data are given in the Experimental section. The purity of the materials was monitored by SEC measurements.

### Thermal properties

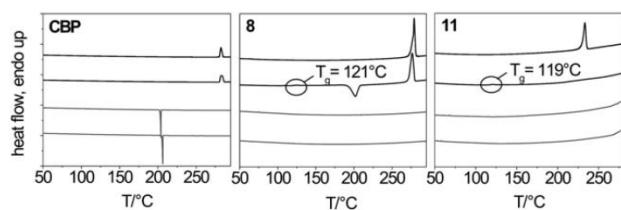
The thermal properties of the newly synthesized compounds were examined by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) in a nitrogen atmosphere at a scanning rate of 10 K min<sup>-1</sup>. All materials reveal high thermal stabilities, with an onset of weight loss at temperatures (*T*<sub>ID</sub>) exceeding 310 °C, as determined by TGA measurements (Table 1).

In Fig. 1, the DSC thermograms of **CBP**, the methyl substituted compound **8** and the trifluoromethyl derivative **11** are presented. The parent compound **CBP** shows a crystalline behaviour in the DSC. The melting peak is observed at 285 °C and upon cooling the material crystallises at 183 °C. In contrast,

**Table 1** Thermal properties of the carbazole-substituted biphenyls **CBP**, **CDBP**, and **7–11**<sup>a</sup>

Entry	<i>T<sub>g</sub></i> /°C	<i>T<sub>m</sub></i> /°C	<i>T<sub>cr</sub></i> /°C	<i>T<sub>ID</sub></i> <sup>a</sup> /°C
<b>CBP</b>	—	283	205	365
<b>CDBP</b>	94	—	—	310
<b>7</b>	106	—	—	310
<b>8</b>	121	277	200 <sup>c</sup>	312
<b>9</b>	100	232	—	310
<b>10</b>	105	210 <sup>b</sup>	—	337
<b>11</b>	119	233 <sup>b</sup>	—	333

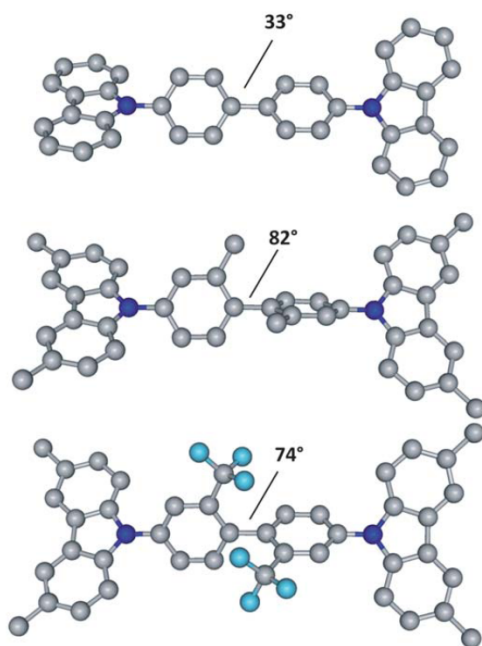
<sup>a</sup> *T*<sub>ID</sub> is the temperature at which an initial loss of mass was observed in a thermogravimetric experiment with a heating rate of 10 K min<sup>-1</sup> in a nitrogen atmosphere. <sup>b</sup> Observed only in the first heating scan. <sup>c</sup> Observed during the heating scan. <sup>d</sup> *T<sub>g</sub>*: glass-transition temperatures, *T<sub>m</sub>*: melting temperatures, *T<sub>cr</sub>*: crystallisation temperatures and *T*<sub>ID</sub>: initial decomposition temperatures.



**Fig. 1** DSC traces of carbazole based compounds **CBP**, **8**, and **11** at a scan rate of 10 K min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub> atmosphere. Shown are from top to bottom: the first heating, second heating, first cooling and second cooling traces.

compound **8** exhibits a melting peak at 277 °C. In the cooling cycle no crystallisation is observed as the material solidifies in an amorphous phase. In the second heating curve the glass transition is observed at 121 °C followed by a recrystallisation at 200 °C. The CF<sub>3</sub>-substituted derivative **11** remains in the amorphous phase after the first melting at 233 °C. In the second heating only the glass transition at 119 °C is observed.

These results show that by the introduction of additional methyl- and trifluoromethyl groups into the basic **CBP** structure the thermal properties are improved. While the parent compound **CBP** is highly crystalline, all **CBP** derivatives **7–11** reveal high glass transition temperatures ranging from 94 to 121 °C and all materials remain amorphous upon cooling (Table 1). For OLED applications materials with high glass transition temperatures ( $T_g \approx 100$  °C) are advantageous for the operational stability of the device. In a morphologically stable amorphous host material the emitter molecules are homogeneously diluted which prevents concentration quenching. The melting, crystallisation and glass transition temperatures of all derivatives are summarised in Table 1.

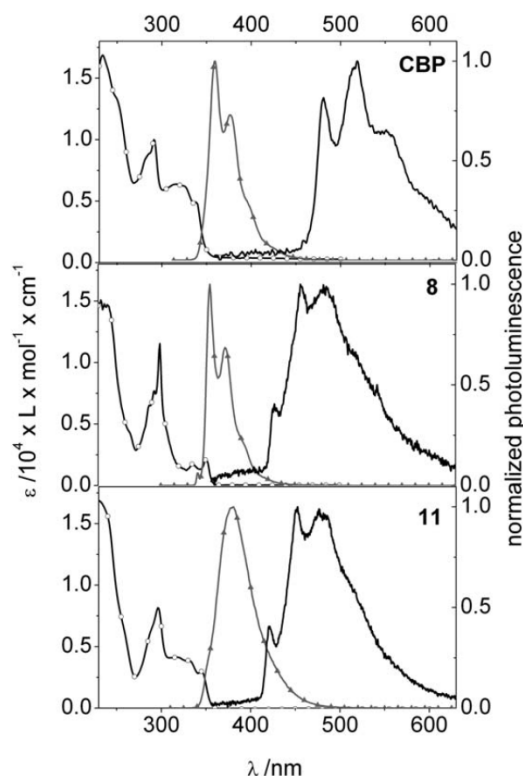


**Fig. 2** Geometry optimized structures of **CBP**, **8**, and **11** (top to bottom) with different torsion angles.

## Optical properties

The compounds **CBP**, **CDBP** and **7–11** were analyzed by UV/Vis, fluorescence and phosphorescence spectroscopy. In addition, the molecular structures of all compounds were simulated *via* DFT-calculations to facilitate the interpretation of the experimental results. The geometry optimized structures of **CBP**, **8**, and **11** are visualized in Fig. 2. Due to the steric demand of the substituents at the 2- and 2'-position at the biphenyl unit, **8** and **11** reveal twisted molecular structures with torsion angles between the two phenyl rings of the biphenyl unit of 82° and 74° which are significantly higher compared to the more planar **CBP** (33°).

Fig. 3 displays the room temperature absorption and fluorescence spectra taken from 10<sup>-5</sup> M cyclohexane solutions together with the phosphorescence spectra obtained from 10 wt% solid solutions of **CBP**, **8**, and **11** in PMMA at 10 K. In order to understand how the substitutions affect the excited states of these compounds, we first consider the effect of the methyl substitution at the central biphenyl unit by comparing **CBP** and **8**. For **8**, the first and second absorption are at 351 nm and 300 nm which can both be assigned to the absorption of the 3,6-dimethylcarbazole units. In the case of **CBP**, the features associated with transitions localized on the carbazole are still present at 339 nm and 290 nm. The observed bathochromic shift of approximately 10 nm in compound **8** is caused by the additional methyl groups at the



**Fig. 3** Comparison of the absorption (dark grey with circles), fluorescence (light grey with triangles) and phosphorescence (black) spectra of **CBP**, **8**, and **11**. Absorption and fluorescence were taken in 10<sup>-5</sup> M cyclohexane solutions at 300 K, phosphorescence was measured in 10 wt% solid solutions in PMMA at 10 K.

carbazole units. In **CBP**, however, there is an additional broad absorption centred at about 320 nm. This feature is likely to be associated with transitions between orbitals that involve the central biphenyl unit of the molecule. In the fluorescence spectra, in contrast, **CBP** and **8** show very similar vibrational structures with a strong maximum at about 355 nm for both compounds. We now consider how changing the substituents on the central biphenyl unit from methyl to trifluoromethyl affects the optical transitions. While **8** shows the signature of the carbazole-based transitions in the absorption and fluorescence spectra, **11** has an additional contribution to the absorption, centred at about 325 nm. As for **CBP**, we consider the additional absorption to involve the central biphenyl unit. The main difference of compound **11** compared to **CBP** and **8** is the observed featureless fluorescence centred at 410 nm. The broad bathochromically shifted fluorescence is clearly not due to transitions localized on the carbazole. The absence of vibrational fine structure rather points to a charge-transfer type transition, for example from the carbazole moiety to the central, trifluoromethyl substituted biphenyl rings.

For applications of compounds **7–11** as host materials for blue phosphorescent emitters the triplet energies are of major interest. In the phosphorescence spectra of compounds **8** and **11**, we observe two sharp peaks at 420 nm and 450 nm as well as a broad peak centred at 480 nm. On the contrary, the emission of **CBP** is bathochromically shifted by 60 nm. As a result, **8** and **11** reveal a triplet energy of approximately 2.95 eV (420 nm), significantly higher than that of **CBP** of 2.58 eV (480 nm). Apparently, the conjugation between the two phenyl rings is interrupted by introducing CH<sub>3</sub> and CF<sub>3</sub> substituents at the 2- and 2'-position of the central biphenyl leading to higher triplet energies.

All results of the photophysical investigations of compounds **CBP**, **CDBP**, and **7–11** are summarised in Table 2. With increasing CH<sub>3</sub>-content on the pendant carbazole units in the series **CDBP**, **7**, and **8** as well as in the series of **9**, **10**, and **11** a small bathochromic shift is noticeable in both the absorption and fluorescence spectra. We attribute this to the electron donating effect of the CH<sub>3</sub>-units. All compounds which are twisted by substituents at the central biphenyl show triplet energies of approximately 2.95 eV. These high triplet energies of the materials **CDBP** and **7–11** make them suitable host materials for deep blue phosphorescent emitters. It should be noted that the triplet energies of **CBP** and **CDBP** are slightly higher than in neat films reported by Tokito *et al.*<sup>4,9,10</sup> as in our case the

phosphorescence spectroscopy was carried out in 10 wt% solid solutions of PMMA.

### Cyclic voltammetry

The electrochemical behaviour of the **CBP**-derivatives was studied by cyclic voltammetry in a conventional three-electrode cell using a platinum working electrode, a platinum wire counter electrode, and a Ag/AgNO<sub>3</sub> reference electrode. In particular, the oxidation processes were investigated in dichloromethane solutions. The HOMO levels of the compounds were estimated from the half-wave potential of the first oxidation relative to ferrocene. The LUMO levels were calculated by adding the optical band gap to the HOMO levels. Table 3 lists the values for the HOMO and LUMO levels. In the CV-experiments **CBP** and **CDBP** show very similar HOMO levels of 5.63 eV and 5.64 eV. This observation is not surprising as in both molecules the HOMO is mainly located on the electron rich carbazole units. In the case of the methyl substitution in the 3- and 6-position of the carbazole units the additional +I-effect on the carbazole shifts the HOMO levels to slightly higher values. The HOMO level is 5.56 eV for compound **7** and 5.52 eV for compound **8**. In the case of the compounds **9–11** the strong –I-effect of the trifluoromethyl substituents causes a decrease of the HOMO level of approximately 0.1 eV (5.74 eV for **9**) in comparison with **CDBP** (5.64 eV). By the subsequent introduction of methyl groups at the carbazole moieties in compounds **10** and **11** the HOMO level rises again to 5.68 eV and 5.65 eV, respectively. In contrast, the LUMO levels of all compounds are less affected by the introduction of the substituents on the carbazole units. However, in

**Table 3** Experimentally determined energy levels of the **CBP** derivatives

Entry	HOMO <sup>a</sup> /eV	LUMO <sup>b</sup> /eV
<b>CBP</b>	5.63	2.16
<b>CDBP</b>	5.64	2.13
<b>7</b>	5.56	2.13
<b>8</b>	5.52	2.13
<b>9</b>	5.74	2.20
<b>10</b>	5.68	2.22
<b>11</b>	5.65	2.21

<sup>a</sup> Estimated from the half-wave potential of the first oxidation in the cyclic voltammetry measurements. <sup>b</sup> Estimated from the HOMO values and the optical band gap.

**Table 2** Optical properties of **CBP**, **CDBP** and the **CBP**-derivatives **7–11**

Entry	$\lambda_{\text{EA}}^a/\text{nm}$ , solution	$\lambda_{\text{EA}}^b/\text{nm}$ , film	$\lambda_{\text{em}}^{\text{RT}c}/\text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}^{10\text{K}d}/\text{nm}$	$\Delta E(S_0 - S_1)^e/\text{eV}$	$\Delta E(T_1 - S_0)^e/\text{eV}$
<b>CBP</b>	350	357	356, 374	477	3.47	2.58
<b>CDBP</b>	346	353	342, 358	419	3.51	2.95
<b>7</b>	353	361	349, 366	417	3.43	2.97
<b>8</b>	357	365	355, 372	421	3.39	2.95
<b>9</b>	343	350	368	419	3.54	2.95
<b>10</b>	350	358	373	419	3.46	2.95
<b>11</b>	353	360	379	420	3.44	2.95

<sup>a</sup> Edge of absorption measured in 10<sup>−5</sup> M cyclohexane solutions at room temperature. <sup>b</sup> Edge of absorption measured on neat films at room temperature.

<sup>c</sup> Wavelengths of the intensity maxima of the fluorescence at 300 nm excitation of 10<sup>−5</sup> M cyclohexane solutions at room temperature. <sup>d</sup> Wavelength of the highest energy maximum measured on film samples of 10 wt% compound in PMMA at 10 K. <sup>e</sup> The optical band gap was determined from the UV/Vis absorption onset of neat films.

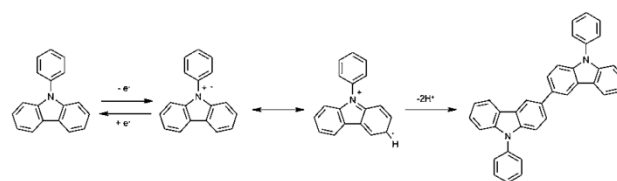
compounds **9–11** the trifluoromethyl substitution at the biphenyl lowers the LUMO level slightly by approximately 8 meV compared to compounds **CDBP**, **7**, and **8**.

These considerations show that the energy levels of the **CBP** derivatives can be fine tuned to some extent by the variation of the substitution pattern at the connecting biphenyl moiety as well as at the pendant carbazoles. Especially, the HOMO levels can be varied as can be seen in Fig. 4. Thus, with these slight variations in the molecular structure the energy levels of the different layers in an OLED can be adjusted to each other in order to minimize energy barriers within the device.

Cyclic voltammetry experiments with repeated cycles give an insight into the electrochemical stability of the **CBP** derivatives. As radical cations and anions are involved in charge transport processes the electrochemical stability of the materials used in electroluminescent devices contributes to the overall stability of the device. Fig. 5 shows the cyclic voltammograms with five repeated oxidation cycles of **CBP**, **7**, and **8** in  $2 \times 10^{-3}$  M dichloromethane solutions.

**CBP** reveals an irreversible oxidation behaviour as here oligomerisation reactions of the oxidised species can take place at the active 3- and 6-position of the carbazole units. This kind of dimerisation is known from triphenylamine and *N*-phenylcarbazole. The mechanism is shown in Fig. 6.<sup>23,24</sup> In the first step the molecule is oxidised at the electron lone pair of the nitrogen atom and a radical cation is formed. The radical stabilises into the 3-position of the carbazole where recombination of two radical molecules takes place under elimination of two protons.

The oligomeric species are oxidised more easily, *i.e.* at lower voltages. In the cyclic voltammogram the emerging signal at 0.6 V to 0.7 V is assigned to the oxidation of the newly formed



**Fig. 6** Formation of the radical cation of *N*-phenylcarbazole upon oxidation and subsequent dimerisation at the active 3-position.

oligomeric species. The electrochemical behaviour of **7** is very similar to **CBP**. However, the signal between 0.4 and 0.6 V indicating the coupling of two carbazole units is growing more slowly compared with **CBP**, as in compound **7** oligomerisation can occur only at the unblocked 6-position. In contrast, compound **8** reveals a fully reversible oxidation behavior which can be attributed to the complete blocking of the active 3- and 6-position of the carbazole units.

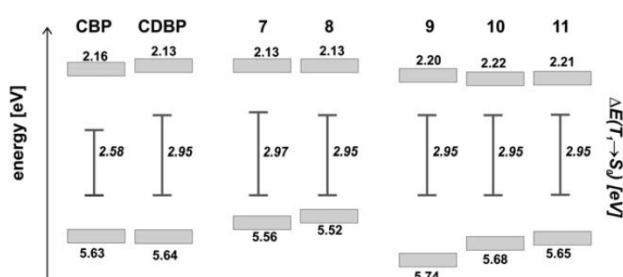
## Experimental section

### Materials

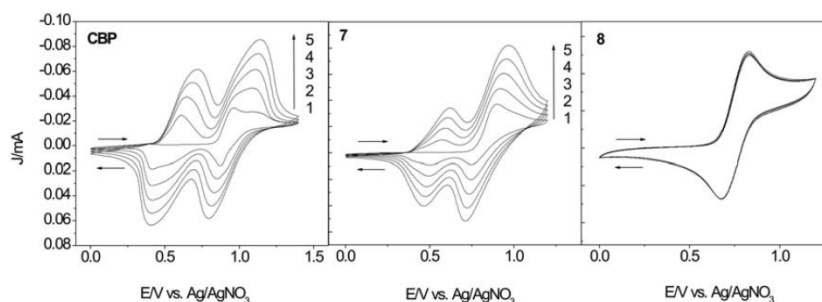
All chemicals and reagents were used as received from commercial sources without further purification. 2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine was synthesised according to a procedure described by Rogers *et al.*<sup>25</sup> The solvents for reactions and purification were all distilled before use.

### Characterization

<sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectra were recorded with a Bruker AC 300 (300 MHz, 75 MHz) and CDCl<sub>3</sub> as a solvent. All data are given as chemical shifts  $\delta$  (ppm) downfield from Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. For optical measurements,  $10^{-5}$  M cyclohexane solutions of the materials as well as thin films on quartz substrates were prepared. Both neat films and films with 10 wt% of the compound in poly(methylmethacrylate) were prepared by spincoating. The UV/Vis spectra were measured in solution and on neat films with a Hitachi U-3000 spectrometer. Fluorescence spectra in solution were obtained from a Shimadzu spectrofluorophotometer RF-5301PC using excitation at 300 nm. The phosphorescence spectra were taken with the thin film samples mounted in a continuous flow helium cryostat. The temperature was controlled with an Oxford Intelligent temperature controller-4 (ITC-502). Excitation was provided by a pulsed, frequency-tripled Nd:YAG laser



**Fig. 4** Energy diagram showing the location of the HOMO and LUMO levels of the different **CBP**-derivatives. The solid line displays the position of the triplet energies  $\Delta E(T_1 - S_0)$ .



**Fig. 5** Cyclic voltammograms of **CBP**, **7**, and **8** (five scans, scan rate  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-3}$  M in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

at 355 nm (3.49 eV) (Spectron SL401). This wavelength corresponds to the red tail of the first absorption band in our compounds. The duration of the laser pulses was 6 ns and the laser was operated at a repetition rate of 10 Hz by a self-made electronic delay generator. The light emitted by the sample was dispersed and subsequently detected by a time gated intensified CCD camera (Andor iStar DH734-18F-9AM). The measurements were taken with a delay time of 500 ns and a gate width of 60 ms. The measurements were carried out at an excitation density of about  $250 \mu\text{J cm}^{-2} \text{ pulse}^{-1}$  on films of about 150 nm thickness as determined by a Dektak profilometer. To increase the signal-to-noise-ratio, all spectra were obtained by averaging over 2000 laser shots. For differential scanning calorimetry (DSC) measurements a Diamond DSC apparatus from Perkin Elmer was used (heating/cooling rate  $10 \text{ K min}^{-1}$ ). Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Mettler Toledo TGA/SDTA815e machine at a heating rate of  $10 \text{ K min}^{-1}$  in a nitrogen atmosphere. Cyclic voltammetry measurements were carried out in absolute solvents measuring at a platinum working electrode versus a  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  reference electrode. Each measurement was calibrated against an internal standard (ferrocene/ferrocenium redox system). The purity of the target compounds was checked with a Waters size exclusion chromatography system (SEC) for oligomers (analytical columns: crosslinked polystyrene gel (Polymer Laboratories), length:  $2 \times 60 \text{ cm}$ , width:  $0.8 \text{ cm}$ , particle size:  $5 \mu\text{m}$ , pore size:  $100 \text{ \AA}$ , eluent: THF ( $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $80 \text{ bar}$ ), polystyrene standard).

## Calculations

Geometries were optimized using the BP86-functional<sup>26,27</sup> in combination with a split-valence basis set (SV(P)) including polarization functions on all heavy atoms.<sup>28</sup> All calculations were carried out with the turbomole program package.<sup>29</sup>

## Synthetic procedures

### General procedure for the preparation of methyl substituted carbazoles

**3-Methyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-carbazole (1).** 3-Methylphenylhydrazine hydrochloride (10.0 g, 63 mmol) was added to a solution of cyclohexanone (6.2 g, 63 mmol) in acetic acid (30 mL) under an argon atmosphere over a period of one hour. After stirring at  $80^\circ\text{C}$  for half an hour the reaction mixture was extracted with dichloromethane and washed several times with 5% aqueous sodium hydrogen carbonate solution to neutralise the acetic acid. After drying the organic layer over anhydrous sodium sulfate the solvent was evaporated. Yield: 9.25 g (79%). EI-MS  $m/z$ : 185 (95,  $\text{M}^+$ ).

**3,6-Dimethyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-carbazole (2).** Compound 2 was prepared according to the procedure described for 1. Yield: 93%.

**3-Methylcarbazole (3).** To 9.25 g (50 mmol) of 3-methyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-carbazole (1) in 30 mL of 1,2,4-trimethylbenzene was added 10% palladium on activated charcoal (2.66 g, 25 mmol). The mixture was refluxed for 6 h. In order to remove the catalyst the mixture was diluted with

dichloromethane and filtered over neutral aluminium oxide. After the removal of dichloromethane, hexane was added and the product was obtained as white precipitate. Yield: 88%. EI-MS  $m/z$ : 181 (100,  $\text{M}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.06 (dd, 1H), 7.94 (s, 1H, NH), 7.90 (ds, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.35 (d, 1H), 7.27–7.21 (m, 2H), 2.55 (s, 3H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 139.82, 137.71, 137.26, 128.75, 127.18, 125.65, 123.14, 120.26, 120.24, 119.22, 110.55, 110.24, 21.44.

**3,6-Dimethylcarbazole (4).** Compound 4 was prepared according to the procedure given for 3. Yield: 86%. EI-MS  $m/z$ : 195 (100,  $\text{M}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.85 (m, 2H), 7.84 (s, 1H, NH), 7.31 (d, 2H), 7.24 (dd, 2H), 2.55 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 138.07, 128.48, 126.99, 123.41, 120.18, 110.22, 21.44.

### General procedure for the preparation of substituted biphenyls

**4,4'-Diiodo-2,2'-dimethylbiphenyl (5).** 2,2'-Dimethylbenzidine dihydrochloride (14.3 g, 50 mmol) was suspended in 125 mL of water and 15 mL of conc. hydrochloric acid and the suspension was cooled to  $0-5^\circ\text{C}$ . A solution of sodium nitrite (7.18 g, 100 mmol) in 20 mL of water was added dropwise. The resulting cold tetrazonium salt solution was added slowly to a well-stirred solution of iodine (30.5 g, 120 mmol) and sodium iodide (30.0 g, 200 mmol) in 50 mL of water and 100 mL of dichloromethane at a temperature below  $5^\circ\text{C}$ . The mixture was stirred for 24 h at room temperature and the excess of iodine was removed by the addition of a sodium thiosulfate solution. The product was extracted with dichloromethane and washed several times with water. After drying the organic layer over anhydrous sodium sulfate, the solvent was evaporated and the residue was purified by column chromatography on silica gel with hexane as eluent to afford compound 5. Yield: 16.6 g (76%). EI-MS  $m/z$ : 434 (100,  $\text{M}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.63 (d, 2H), 7.55 (dd, 2H), 6.79 (d, 2H), 1.98 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 139.99, 138.75, 138.22, 134.81, 130.87, 93.13, 19.47.

**4,4'-Diiodo-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (6).** Compound 6 was prepared according to the procedure given for 5. Yield: 1.91 g (75%). EI-MS  $m/z$ : 542 (100,  $\text{M}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.07 (d, 2H), 7.89 (dd, 2H), 6.99 (d, 2H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 139.97, 135.88, 135.06, 132.86, 130.32 (q,  $^2J(\text{C-F}) = 30.8 \text{ Hz}$ ), 122.56 (q,  $^1J(\text{C-F}) = 273.0 \text{ Hz}$ ), 93.55.

### General procedure for the Ullmann condensation

**4,4'-Bis(3-methylcarbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (7).** 4,4'-Diiodo-2,2'-dimethylbiphenyl (5) (1 g, 2.3 mmol), 3-methylcarbazole (3) (1.0 g, 5.52 mmol), potassium carbonate (2.5 g, 18.4 mmol), copper powder (0.58 g, 9.2 mmol) and 18-crown-6 (0.12 mg, 0.46 mmol) were refluxed in 15 mL of *o*-dichlorobenzene in an argon atmosphere for 24 h. Copper and inorganic salts were filtered off and the solvent was evaporated. Column chromatography on silica gel with hexane/tetrahydrofuran (20 : 1) as eluent yielded 0.72 g (58%) of 7 as white solid. EI-MS  $m/z$ : 540 (100,  $\text{M}^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.14 (d, 4H), 7.97 (m, 4H), 7.55–7.43 (m, 12H), 7.32–7.27 (m, 4H), 2.58 (s, 6H), 2.29 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 141.11, 139.83, 139.23, 137.88, 137.11, 130.78, 129.31, 128.19, 127.24,



125.76, 124.16, 123.57, 123.30, 120.28, 119.72, 109.88, 109.65, 21.45, 20.17.  $T_m$ :  $-^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$ :  $106^{\circ}\text{C}$ .

4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (**CDBP**), 4,4'-bis(3,6-dimethylcarbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (**8**), 4,4'-bis(9-carbazolyl)-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (**9**),<sup>30</sup> 4,4'-bis(3-methylcarbazolyl)-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (**10**), and 4,4'-bis(3,6-dimethylcarbazolyl)-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (**11**) were prepared according to the procedure given for **7**.

4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (**CDBP**). Yield: 0.59 g (50%). EI-MS  $m/z$ : 512 (100,  $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.20 (d, 4H), 7.58–7.45 (m, 14H), 7.36–7.31 (m, 4H), 2.31 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 140.96, 140.01, 137.95, 136.92, 130.81, 128.36, 125.94, 124.34, 123.42, 120.36, 119.94, 109.94, 20.17.  $T_m$ :  $-^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$ :  $94^{\circ}\text{C}$ .

4,4'-Bis(3,6-dimethylcarbazolyl)-2,2'-dimethylbiphenyl (**8**). Yield: 0.7 g (50%). EI-MS  $m/z$ : 568 (100,  $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 7.93 (ds, 4H), 7.52–7.40 (m, 10H), 7.26 (dd, 4H), 2.57 (s, 12H), 2.28 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 139.64, 139.40, 137.82, 137.32, 130.75, 129.06, 128.01, 127.07, 123.98, 123.46, 120.22, 109.60, 21.45, 20.19.  $T_m$ :  $277^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$ :  $121^{\circ}\text{C}$ .

4,4'-Bis(9-carbazolyl)-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (**9**). Yield: 0.71 g (62%). EI-MS  $m/z$ : 620 (100,  $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.20 (d, 4H), 8.09 (d, 2H), 7.93 (dd, 2H), 7.71 (d, 2H), 7.55–7.48 (m, 8H), 7.40–7.35 (m, 4H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 140.41, 138.33, 135.32, 133.49, 133.41, 130.90 (q,  $^2J(\text{C-F}) = 31.5$  Hz), 129.15, 126.48, 124.68, 123.83, 123.44 (q,  $^1J(\text{C-F}) = 272.3$  Hz), 120.76, 120.60, 109.50.  $T_m$ :  $232^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$ :  $100^{\circ}\text{C}$ .

4,4'-Bis(3-methylcarbazolyl)-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (**10**). Yield: 0.8 g (55%). EI-MS  $m/z$ : 648 (100,  $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.15 (d, 2H), 8.07 (d, 2H), 7.99 (m, 2H), 7.86 (dd, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.54–7.30 (m, 10H), 2.60 (s, 6H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 140.56, 138.66, 138.51, 135.10, 133.37, 130.82 (q,  $^2J(\text{C-F}) = 30.8$  Hz), 130.22, 128.90, 127.63, 126.20, 124.48, 123.99, 123.74, 123.46 (q,  $^1J(\text{C-F}) = 273.8$  Hz), 120.56, 120.50, 109.45, 109.22, 21.43.  $T_m$ :  $210^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$ :  $105^{\circ}\text{C}$ .

4,4'-Bis(3,6-dimethylcarbazolyl)-2,2'-bis(trifluoromethyl)biphenyl (**11**). Yield: 1.4 g (56%). EI-MS  $m/z$ : 676 (100,  $M^+$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 8.05 (d, 2H), 7.95 (m, 4H), 7.85 (dd, 2H), 7.66 (d, 2H), 7.42 (d, 4H), 7.30 (dd, 4H), 2.59 (s, 12H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm): 138.82, 138.71, 134.87, 133.34, 130.75 (q,  $^2J(\text{C-F}) = 30.8$  Hz), 130.00, 128.66, 127.46, 124.25, 123.91, 123.50 (q,  $^1J(\text{C-F}) = 272.3$  Hz), 120.46, 109.18, 21.43.  $T_m$ :  $233^{\circ}\text{C}$ ;  $T_g$ :  $119^{\circ}\text{C}$ .

## Conclusions

We have described a number of **CBP** derivatives in which the substitution in the 2- and 2'-position of the biphenyl and in the 3- and 6-position of the carbazole unit is systematically varied. This substitution of the parent crystalline **CBP** leads to the materials

**7–11** which have a much lower tendency to crystallise. Their glass transition temperatures range from  $94$ – $121^{\circ}\text{C}$ . The highest glass transition temperatures were determined for 3,6-dimethylcarbazole bearing derivatives **8** and **11** with  $121^{\circ}\text{C}$  and  $119^{\circ}\text{C}$ , respectively.

The main effect of the methyl substitution in 2- and 2'-position of the biphenyl unit is a twisting of the two central phenyl rings. Due to this electronic decoupling, the conjugation length in the molecule is limited which causes an increase of the triplet energy  $\Delta E(T_1 - S_0)$  from  $2.58$  eV for **CBP** to  $2.95$ – $2.97$  eV for **7–11**.

Fine-tuning of the energy levels, especially the HOMO levels, can be achieved by a suitable choice of substitution pattern of the **CBP** derivatives. Cyclic voltammetry with repeated cycles shows that by introducing substituents at the 3- and 6-position of the pendant carbazole units the oxidation to the radical cation becomes fully reversible and thus electrochemical stable host materials are accessible.

## Acknowledgements

The authors thank Irene Bauer and Dr Michael Rothmann for the help during synthesis and characterisation of the novel **CBP** derivatives. We also thank Dr Ingo Münster, Dr Evelyn Fuchs and Dr Nicolle Langer for fruitful discussions. Financial support from the BMBF project TOPAS 2012 (FKZ 13N 10447) is gratefully acknowledged. P.S. thanks the Universität Bayern e.V. for a grant.

## References

- 1 M. A. Baldo, D. F. O'Brian, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Nature (London, U. K.)*, 1998, **395**, 151–154.
- 2 D. F. O'Brian, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(4), 442–444.
- 3 M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **75**, 4–6.
- 4 S. Tokito, T. Iijima, T. Tsuzuki and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 2459–2461.
- 5 C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson and S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.*, 2001, **90**, 5048–5051.
- 6 S. Lamansky, P. Djurovich, D. Murphy, F. A. Razzaq, C. Adachi, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4304–4312.
- 7 V. Adamovich, J. Brooks, A. Tamayo, A. M. Alexander, P. Djurovich, B. W. D'Andrade, C. Adachi, S. R. Forrest and M. E. Thompson, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 1171–1178.
- 8 R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y. J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon and M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**, 2422–2424.
- 9 S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki and F. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 569–571.
- 10 I. Tanaka, Y. Tabata and S. Tokito, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **400**, 86–89.
- 11 G. Lei, L. Wang and Y. Qiu, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**, 5403–5405.
- 12 E. L. Williams, K. Haavisto, J. Li and G. E. Jabbour, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 197–202.
- 13 S.-J. Su, H. Sasabe, T. Takeda and J. Kido, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1691–1693.
- 14 J. He, H. Lui, X. Dai, X. Ou, J. Wang, S. Tao, X. Zhang, P. Wang and D. Ma, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6761–6767.
- 15 P. Strohriegel and J. V. Grazulevicius, *Adv. Mater.*, 2002, **14**, 1439–1452.
- 16 Y. Shirota, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1–25.
- 17 R. Schmechel and H. Von Seggern, *Phys. Status Solidi A*, 2004, **201**, 1215–1235.

- 18 M.-H. Tsai, H.-W. Lin, H.-C. Su, T.-H. Ke, C.-C. Wu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong and C.-I. Wu, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 1216–1220.
- 19 M.-H. Tsai, T.-H. Ke, H.-W. Lin, C.-C. Wu, S.-F. Chiu, F.-C. Fang, Y.-L. Liao, K.-T. Wong, Y.-H. Chen and C.-I. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2009, **1**, 567–574.
- 20 M. Kuroki and Y. Tsunashima, *J. Heterocycl. Chem.*, 1981, **18**, 709–714.
- 21 E. C. Horning, M. G. Horning and G. N. Walker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3935–3936.
- 22 H.-W. Schmidt and D. Guo, *Makromol. Chem.*, 1988, **189**, 2029–2037.
- 23 J. F. Ambrose and R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, 1968, **115**(11), 1159–1164.
- 24 J. F. Ambrose, L. L. Carpenter and R. F. Nelson, *J. Electrochem. Soc.*, 1975, **122**(7), 876–894.
- 25 H. G. Rogers, R. A. Gaudiana, W. C. Hollinsed, P. S. Kalyanaraman, J. S. Manello, C. McGowan, R. A. Minns and R. Sahatjian, *Macromolecules*, 1985, **18**, 1058–1068.
- 26 J. P. Perdew and W. Yue, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1986, **33**, 8800–8802.
- 27 A. D. Becke, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1988, **36**, 3098–3100.
- 28 A. Schäfer, H. Horn and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571–2577.
- 29 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn and C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.*, 1989, **162**, 165–169.
- 30 Z. Ge, T. Hayakawa, S. Ando, M. Ueda, T. Akiike, H. Miyamoto, T. Kajita and M. Kakimoto, *Chem. Lett.*, 2008, **37**(3), 294–295.



## 8.9 Konferenzbeiträge

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Lekshmi Sudha Devi<sup>1</sup>, Anna Köhler<sup>1</sup>, Triplet Exziton Diffusion in conjugated Polymers, Posterpräsentation bei der 11<sup>th</sup> *EUROPEAN CONFERENCE on ORGANIZED FILMS*, 2008.

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Lekshmi Sudha Devi<sup>1</sup>, Irene Bauer<sup>1</sup>, Esther Scheler<sup>2</sup>, Peter Strohriegl<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1</sup>, The oligomer length dependence of triplet exziton diffusion in polyfluorenes, Posterpräsentation bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2009.

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Esther Scheler, Peter Strohriegl<sup>2</sup>, A. Köhler<sup>1</sup>, The oligomer length dependence of Triplett exziton diffusion in polyfluorenes, Posterpräsentation bei der *European Conference on Molecular Electronics*, 2009.

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Heinz Bässler<sup>1</sup>, Jan-Moritz Koenen<sup>3</sup>, Michael Forster<sup>3</sup>, Ullrich Scherf<sup>3</sup>, Ester Scheler<sup>2</sup>, Peter Strohriegl<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1</sup>, The Spectral diffusion in poly(para-phenylene)-type polymers with different energetic disorder, Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2010.

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Heinz Bässler<sup>1</sup>, Jan-Moritz Koenen<sup>3</sup>, Michael Forster<sup>3</sup>, Ullrich Scherf<sup>3</sup>, Ester Scheler<sup>2</sup>, Peter Strohriegl<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1</sup>, Spectral diffusion in poly(para-phenylene)-type polymers with different energetic disorder, Posterpräsentation bei der 9<sup>th</sup> *International Symposium on Functional  $\pi$ -Electron Systems*, 2010.

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Pamela Schrögel<sup>2</sup>, Rodrigo Albuquerque<sup>1</sup>, Peter Strohriegl<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1</sup>, Triplett Excimer Emission in a Series of CBP-Derivatives, Vortrag bei der Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2011.

Sebastian T. Hoffmann<sup>1</sup>, Pamela Schrögel<sup>2</sup>, Rodrigo Albuquerque<sup>1</sup>, Peter Strohriegl<sup>2</sup>, Anna Köhler<sup>1</sup>, Triplett Excimer Emission in a Series of CBP-Derivatives, Posterpräsentation in Kloster Banz, 2011.

---

<sup>1</sup> Experimentalphysik II, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland

<sup>2</sup> Makromolekulare Chemie I, Universität Bayreuth, 95440 Bayreuth, Deutschland

<sup>3</sup> Makromolekulare Chemie, Bergische Universität Wuppertal, 42097 Wuppertal, Deutschland



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Februar 2008 bis Dezember 2011 am Lehrstuhl Experimentalphysik II der Universität Bayreuth unter der Leitung von Frau Prof. Dr. Anna Köhler angefertigt. Bei ihr möchte ich mich für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung und Themenstellung bedanken. Ebenfalls großer Dank gebührt Prof. Dr. Heinz Bässler für die vielen Ideen, Ratschläge, Analysen und Interpretationshilfen und damit sehr gute Zusammenarbeit.

Meinen Laborkolleginnen und Kollegen Dr. Lekshmi Sudha Devi, Dr. Rodrigo Albuquerque, Bianca Höfer, Christina Scharsich, Christian Schwarz, Felix Deschler, Christian Schneider, Maria Richter, Alexander Rudnick, Steffen Tscheuschner, Johannes Büttner und Marcus Reichenberger gilt mein Dank für die angenehme Laboratmosphäre, die vielen kleinen Hilfen im Laboralltag und für den guten Zusammenhalt während der Zeit der Promotion.

Dr. Rodrigo Albuquerque möchte ich danken für seine Einführung in die DFT Rechnungen und Dr. Lekshmi Sudha Devi für die vielen praktischen Hinweise im Labor und hilfreichen weiterführenden Diskussionen. Prof. Dr. David Beljonne möchte ich ebenfalls danken für die Zeit in Mons und Dr. Stavros Athanasopoulos für die Einführung in die Monte Carlo Simulationen.

Mein ganz besonderer Dank gilt den weiteren Angestellten des Lehrstuhls. Herrn Dr. Thomas Vogtmann möchte ich danken für die Unterstützung in den optischen Labors und die vielen kleinen technischen und beratenden Hilfen zwischendurch, beim Aufbau der Labors und Neuanschaffungen. Ebenfalls danken möchte ich Herrn Gmeiner für die technische Unterstützung vor allem im Bereich der Vakuumtechnik und Chemie und für die immer wieder interessante Literatur, sowohl wissenschaftlich als auch allgemeinwissenschaftlich. Irene Bauer gebührt Dank für ihre Hilfe bei chemischen Fragen, die Synthese der PF2/6 Oligomere, für die gute Stimmung und den Süßigkeiten- und Eisverkauf am Lehrstuhl. Michaela Fischer möchte ich danken für ihre fortwährende Hilfe bei der Bearbeitung von Formularen und Anträgen und den immer aktualisierten Schrank mit Büromaterialien. Desweiteren möchte ich noch Melanie Kummer und Marcus Blodau für technische Hilfen bei Fragen zu Elektronik und Computern danken.

Danken möchte ich außerdem der Mechanik- und Elektronikwerkstatt für die zahlreichen Spezialanfertigungen zu Messaufbauten und Reparaturen von Geräten.

Herzlicher Dank gilt auch meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines Studiums und meiner Doktorarbeit.

Der größte Dank gilt meiner Ehefrau Stephanie für die großartige Unterstützung in allen Lebenslagen und welche immer da war, wenn ich sie gebraucht habe.



## Erklärung

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht versucht habe, anderweitig mit oder ohne Erfolg diese Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Weiterhin erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. –vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen habe noch künftig in Anspruch nehmen werde.

Bayreuth, den 07.12.2011

---

Sebastian Hoffmann